

00583

②

20j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ELECTRODOS
METALICOS Y SEMICONDUCTORES CUYA SUPERFICIE
HA SIDO MODIFICADA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN QUIMICA (FISICOQUIMICA)
PRESENTA EL MAESTRO EN CIENCIAS

CARLOS MAURICIO CASTRO ACUNA

MEXICO, D.F.

1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ELECTRODOS METALICOS Y SEMICONDUCTORES CUYA SUPERFICIE HA SIDO MODIFICADA.

I N D I C E

	Pag.
R E S U M E N	VI
A B S T R A C T	VIII
1.- INTRODUCCION . Objetivos de la tesis. Hipótesis de trabajo. Presentación de contenidos.	1
2.- MODIFICACION DE ELECTRODOS.	
2.1- Generalidades y Desarrollo Histórico.	3
La Doble Capa.	5
Exceso Superficial.	8
Adsorción Orgánica	11
Interfase Semiconductor/Electrolito	12
Procesos de Adsorción.	14
Efecto de la Adsorción de Especies Electroactivas en la Respuesta Electroquímica	21
Especies Electroactivas Adsorbidas y en Solución	28
Adsorción de Especies No Electroactivas	31
2.2.- Métodos de Modificación.	33
2.3.- Caracterización de Electroodos Modificados.	37
2.4 - Importancia de la Modificación.	42
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
3.1.- Bases Teóricas. Condiciones Experimentales y Materiales Utilizados.	45
3.1.1 Electroodos metálicos modificados con colorantes (semiconductores orgánicos).	
Ftalocianinas en platino, grafito y SnO ₂ .	45

3.1.2	Electrodos semiconductores mono y policristalinos modificados con colorantes. n-Si estabilizado, TiO_2 y ZnO sensibilizados con ftalocianinas.	47
3.1.3	Electrodos semiconductores policristalinos modificados con películas delgadas metálicas. Aplicación por sputtering.	50
3.1.4	Electrodos metálicos modificados con polipirrol, sistemas polipirrol/arcilla y arcillas.	54
4.	RESULTADOS Y DISCUSION.	
4.1.-	Electrodos metálicos modificados con colorantes (semiconductores orgánicos). Ftalocianinas en platino, grafito y SnO_2 .	56
4.2.-	Electrodos semiconductores mono y policristalinos modificados con colorantes. n-Si estabilizado, TiO_2 y/o ZnO sensibilizados con ftalocianinas.	67
4.3.-	Electrodos semiconductores policristalinos modificados con películas delgadas metálicas.	72
4.4.-	Electrodos metálicos modificados con polipirrol, sistemas polipirrol/arcilla y arcillas.	
4.4.1	Modificación con Polipirrol.	73
4.4.2	Modificación con arcilla.	76
4.4.3	Modificación con película codepositada de Polipirrol y Montmorillonita Ácida.	88
4.4.4	Sustratos recubiertos con Montmorillonita Ácida y después con Polipirrol electrodepositado a partir de soluciones de acetonitrilo.	93
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	102
6.	NOTAS Y REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	108

RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos al determinar el comportamiento electroquímico y/o fotoelectroquímico de varios tipos de electrodos modificados, los cuales pueden clasificarse en cuatro grandes grupos:

- Electrodos metálicos modificados con colorantes.
- Electrodos semiconductores modificados con colorantes.
- Electrodos semiconductores modificados con películas delgadas metálicas.
- Electrodos metálicos modificados con un polímero conductor (polipirrol), con una película delgada de arcilla del tipo montmorillonita o con una película coprecipitada del polímero y la arcilla.

En el primer grupo, se utilizaron sustratos metálicos sobre los que se depositaron - por evaporación en condiciones de vacío - diferentes variedades de ftalocianinas. Con base en la respuesta electroquímica y fotoelectroquímica de estos electrodos, se establecieron las propiedades semiconductoras de la ftalocianina, tanto libre como con diferente ión metálico central, y se comprobó que una película delgada de estos materiales - 300 a 500 Å - es suficiente para bloquear la actividad electroquímica del sustrato. En este trabajo se presenta un estudio sistemático que establece por primera vez, que estos colorantes pueden comportarse como semiconductores tipo p o tipo n, en función del ión metálico y que su conductividad y estabilidad dependen fuertemente del oxígeno adsorbido.

Como siguiente paso en la investigación, con el segundo grupo de electrodos se comprobó la utilidad de estos colorantes como protectores y sensibilizadores de electrodos semiconductores.

En el caso específico del silicio, la película de ftalocianina evita la penetración del electrolito y la consecuente formación del óxido.

Con el tercer grupo de electrodos, se estableció la utilidad de la técnica de sputtering para depositar películas delgadas metálicas sobre sustratos semiconductores. Estas películas también protegen al semiconductor contra la descomposición anódica, lo que se comprueba con las gráficas de voltametría cíclica.

Por último, se estudió el comportamiento de electrodos modificados consistentes en un sustrato metálico, sobre el que se deposita una película delgada de un polímero conductor (polipirrol), mediante una electropolimerización en fase acuosa, a diferencia de los trabajos publicados anteriormente que utilizaban ácidos muy concentrados o disolventes no acuosos. Esta fase acuosa contiene, además del pirrol, una cierta cantidad de montmorillonita ácida que se codeposita al formarse la película, lo que permite obtener un material con una conductividad menor a la del polipirrol pero con mucha mayor resistencia mecánica y mayor capacitancia.

A B S T R A C T

The electrochemical and photoelectrochemical behavior of modified electrodes has been studied. In this thesis, it is shown that even very thin layers of some substances, can affect drastically the properties of different electrodes.

The systems investigated were:

- Metallic substrates covered with phthalocyanine thin films.
- Semiconductor substrates modified with phthalocyanine thin films.
- Semiconductor substrates modified with metallic thin films deposited by sputtering technics.
- Metallic substrates modified with a conductive polymer or with a polymer-clay thin layer.

For the first time, it is shown that a polypyrrol film can be obtained by electropolymerization from an aqueous solution of acidic montmorillonita containing up to 30 mM pyrrol.

1. INTRODUCCION.

Objetivos de la tesis . Hipótesis de trabajo . Presentación de contenidos.

En el ámbito de la electroquímica, es un hecho bien establecido que la adsorción de diversas especies químicas en un material utilizado como electrodo, suele modificar -en gran medida - el comportamiento electroquímico de dicho electrodo.

Cuando una pieza de platino o de grafito se sumerge en una solución, su superficie se recubre de una película de moléculas de agua. Si existen en la solución otras especies químicas, ya sea como impurezas o agregadas deliberadamente, también es factible que se adsorban en la superficie del electrodo, modificando su estructura superficial de diferentes maneras. Por ejemplo, pueden ocasionar que la intensidad de corriente observada para un determinado proceso electroquímico sea mucho menor, debido a que bloquean el acceso de otras especies a la superficie del electrodo.

La adsorción - química o física - de especies presentes en la solución ,ha sido estudiada extensamente durante varios años con base en modelos de isoterma de adsorción ⁽¹⁾.

Es común que la adsorción se presente en forma accidental, sin embargo, actualmente se desarrolla un campo de investigación que se basa en la adsorción deliberada de especies químicas, con objeto de alterar el comportamiento del electrodo de manera más o menos permanente. Esta modificación controlada puede producir electrodos con nuevas e interesantes propiedades, que pueden utilizarse en diversos sistemas electroquímicos. También ha servido para lograr un mayor conocimiento de los procesos de transferencia de carga en películas delgadas y/o procesos de transporte en la interfase electrodo/electrolito.

El objetivo de esta tesis es investigar el comportamiento de varios tipos de electrodos modificados, cuando se utilizan en sistemas electroquímicos convencionales o en celdas fotoelectroquímicas para la conversión y/o almacenamiento de energía.

La hipótesis general de trabajo es que una película delgada de material adsorbido es capaz de modificar permanentemente la respuesta electroquímica y/o fotoelectroquímica de un sustrato, ya sea éste un material metálico o semiconductor.

Para comprobar esta hipótesis, se investigó el comportamiento de diversos electrodos modificados, que pueden clasificarse en cuatro grandes grupos:

- Electrodos metálicos modificados con colorantes.
- Electrodos semiconductores modificados con colorantes.
- Electrodos semiconductores modificados con metales.
- Electrodos metálicos modificados con polímeros, sistemas polímero/arcilla y arcillas.

En cada caso, se plantean hipótesis particulares, las cuales se detallan en el capítulo 3.

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos generales de la modificación de electrodos y los antecedentes ya reportados de esta técnica.

En el capítulo 3 se presentan las bases teóricas específicas de cada investigación así como las condiciones experimentales y materiales utilizados en cada caso.

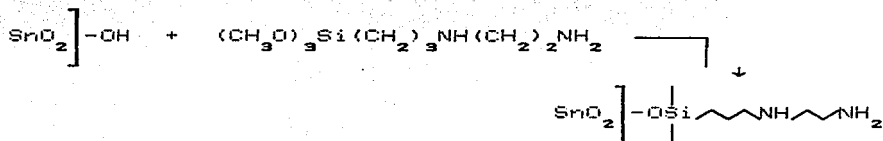
En el capítulo 4 se muestran y comentan los resultados obtenidos, para finalmente, en el capítulo 5, indicar las conclusiones.

Debido a la gran cantidad de gráficas obtenidas a lo largo de este trabajo, se presentan sólo aquellas que se consideran más representativas y que destacan los aspectos más relevantes de la investigación.

2. MODIFICACION DE ELECTRODOS

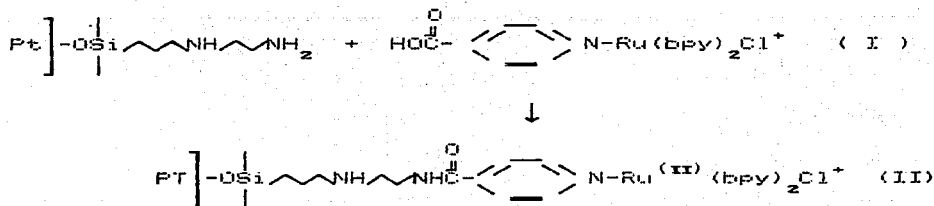
2.1 GENERALIDADES Y DESARROLLO HISTORICO.

Algunos de los primeros estudios encauzados a la modificación deliberada de la superficie de un electrodo, han sido reportados por Royce W. Murray y sus colaboradores⁽²⁾, quienes utilizaron alquilaminas para crear una superficie de grupos amino en un sustrato de SnO_2 . Las técnicas utilizadas fueron químicas; por ejemplo, las reacciones de silanización se lograban colocando los electrodos de SnO_2 en una solución al 10% de silano (triclorosilanos o trietoxisilanos), a reflujo, en atmósfera de N_2 . Utilizando técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) demostraron la reacción:



Con lo que el electrodo de SnO_2 quedaba "funcionalizado" o "químicamente modificado"; Desde una perspectiva sintética podía considerarse una "superficie de aminas". Así, mediante otras reacciones con esta superficie amina, podrían ligarse otras moléculas a la superficie.

Las moléculas más interesantes para ligarse a un electrodo funcionalizado son las electroquímicamente activas. Por ejemplo, los complejos de rutenio con grupos periféricos de ácido carboxílico pueden acoplarse como "amidas" a una superficie de óxido de platino funcionalizado con alquilamina-silano:



Si se aplica un potencial al electrodo II, inmerso en una solución electrolítica, el complejo inmobilizado de Ru(II) puede sufrir reacciones de óxido-reducción iguales a las que se observarían si estuviera disuelto en soluciones con agentes aceptores o donadores de electrones.

Al realizar un barrido de potencial mediante voltametría

cíclica, el Ru(II) se oxida presentándose un pico anódico a +0.79 V. El complejo de Ru(III) permanece unido al platino y su reducción en el ciclo aparece como un pico catódico. En este caso, la cercanía de ambos picos, característica de especies adsorbidas⁽⁹⁾, indica que los electrones se transfieren entre los complejos de rutenio y el platino con una rapidez mayor al tiempo de escala experimental.

Los complejos inmobilizados pueden ser oxidados o reducidos varias veces en forma exhaustiva. Puede calcularse que la cantidad de especie que recubre la superficie, Γ_{Ru} , constituye aproximadamente una monocapa (1.1×10^{-10} mol/cm², 6.6×10^{18} moléculas/cm², $151 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$). Estas observaciones son típicas para especies inmobilizadas en electrodos.

En electrodos semiconductores, los "estados superficiales" son niveles de energía en la banda prohibida, cuya naturaleza química

es generalmente desconocida. La modificación deliberada puede ser un medio para introducir estados superficiales de energía y naturaleza conocidas⁽⁴⁾.

Las implicaciones para la cinética electroquímica son evidentes, ya que la fijación de la especie al electrodo evita el transporte convencional de masa. Las moléculas adsorbidas pueden ser utilizadas en electrocatalisis⁽⁵⁾, en la cual la molécula actúa como un mediador rápido de la transferencia electrónica, para un reactivo disuelto que reaccionaría lentamente en un electrodo "desnudo". En un semiconductor, estas reacciones electrocatalíticas pueden formar parte de un esquema más complejo de reacciones de fotosensibilización o fotocorrosión⁽⁶⁾.

Las películas inmovilizadas sobre electrodos transparentes (e.g. SnO_2), en ocasiones presentan electrocromismo, esto es, su color cambia en función del potencial aplicado⁽⁷⁾.

Para una mejor comprensión del comportamiento electroquímico de un electrodo modificado, resultará conveniente revisar brevemente algunos conceptos relacionados con la estructura de la doble capa:

LA DOBLE CAPA

Los fundamentos de los modelos de doble capa se encuentran en diversas referencias⁽⁸⁾, por lo que no es necesario presentarlas en este trabajo. Nos limitaremos a recordar el modelo de Stern, que si bien no es el más reciente resulta muy útil para estudiar la mayoría de los fenómenos de adsorción en interfases electrodo/electrolito.

La tesis de Helmholtz -Perrin de una "capa" de iones en contacto con el electrodo y la antitesis de Gouy-Chapman de

los iones dispersos en la solución debido a la energía térmica, sugiere la síntesis de considerar algunos iones adheridos al electrodo y otros formando la "nube". Esta síntesis fue hecha por Stern. Se considera que su teoría fue original y no debida a nuevas evidencias experimentales que no hubieran estado al alcance de Gouy y Chapman.

La versión más simple de la teoría de Stern consiste en eliminar la aproximación de la carga-puntual en la teoría de "capa difusa". Esto se hace exactamente de la misma manera que en la corrección a la teoría de interacciones ión-ión de Debye-Hückel: se considera que los centros de los iones no pueden acercarse al electrodo más allá de la distancia crítica a (plano de máxima aproximación). Esto equivale a aplicar la teoría de Gouy-Chapman en iones de tamaño finito y a partir de una zona que se encuentra a una distancia a del electrodo. La distribución continua de carga queda cortada en el plano de máxima aproximación (pma), de tal forma que la doble capa queda dividida en dos regiones: la *capa compacta*, interna o de Helmholtz, que va desde la superficie del electrodo hasta el pma y la *capa difusa* que abarca desde el pma hasta el seno de la solución.

La interfase como un todo es eléctricamente neutra: la densidad de carga neta en el electrodo (q_H) debe ser igual y de signo opuesto a la densidad neta de carga en el lado de la solución (q_S).

De acuerdo al modelo de Stern, la carga q_S se distribuye en dos contribuciones:

$$q_S = q_H + q_G \quad (2.1.1)$$

donde q_H y q_G son respectivamente las contribuciones de la capa de Helmholtz y la capa difusa (Gouy-Chapman). Por lo tanto se considera que existen dos regiones de separación de

cargas asociadas a dos caídas de potencial: una lineal en la primera zona y otra exponencial en la zona difusa. Esto se representa en un circuito equivalente como dos condensadores en serie, de tal forma que la capacitancia total ϵ se calcula como :

$$1/\epsilon = 1/\epsilon_H + 1/\epsilon_G \tag{2.1.2}$$

donde ϵ_H = (capacitancia diferencial de la capa de Helmholtz) = $\frac{\epsilon}{4\pi d}$ (2.1.3)

y ϵ_G = (capacitancia diferencial de la capa difusa) = $\left[\frac{\epsilon z^2 e_0^2 n^0}{2nKT} \right]^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \psi_M}{KT}$ (2.1.4)

- ϵ = constante dieléctrica
- d = distancia entre placas
- z = numero de carga ($z = z_+ = z_-$)
- e_0 = carga del electron
- ψ_M = potencial en $x = 0$
- n^0 = concentración en el seno de la solución

Una de las dificultades que se presenta en la aplicación de la teoría de "capa difusa" es que predice valores de capacitancia un orden de magnitud mayores que los determinados experimentalmente cuando las concentraciones de electrolito son aproximadamente 1M. El modelo de Stern resuelve este problema, ya que al incrementarse la concentración, ϵ_G aumenta (ec. 2.1.4), mientras que ϵ_H permanece constante (ec. 2.1.3). En estas condiciones, se puede considerar que:

$$\frac{1}{\epsilon_G} \ll \frac{1}{\epsilon_H} \quad \text{y de la ec. 2.1.2 y 2.1.1 se tiene que:}$$

$$\epsilon \approx \epsilon_H$$

Por el contrario, cuando las concentraciones son bajas, se tiene que:

$$\delta \approx \delta_D$$

Para tener una idea más completa de la estructura de la interfase, es necesario establecer otras consideraciones: - La mayor parte del electrodo estará cubierta por moléculas del disolvente (generalmente agua). Este grado de recubrimiento es al menos un 70% en ausencia de fuerzas externas. Estas fuerzas externas son básicamente: dipolo-imagen, dispersión y enlace químico. El resultado neto de todas ellas es que el electrodo está casi completamente cubierto por una capa de dipolos orientados que interactúan entre sí. Los iones en solución suelen encontrarse solvatados y debe distinguirse la capa primaria de solvatación de la secundaria. El ion, envuelto en su capa primaria, migra hacia el electrodo. En principio puede acercarse hasta que las moléculas de agua de su capa primaria chocan con las que recubren al electrodo (llamado arreglo O por "outer Helmholtz Plane"). Esta situación no corresponde necesariamente al estado de menor energía, por lo que los iones pueden librarse parcialmente de su capa haciendo a un lado las moléculas de agua para lograr un contacto directo con el electrodo (arreglo I por "inner Helmholtz Plane"). Esta adsorción de contacto ocurrirá si el cambio de energía libre involucrado en el proceso resulta negativo. (Fig. 2.1.1.) Algunos iones como el Cs^+ , Cl^- y Br^- , pierden energía libre al pasar a la IHP y por tanto tienden a adsorberse por contacto directo. Otros, como el Na^+ y K^+ no rebasan el plano OHP.

EXCESO SUPERFICIAL

El exceso superficial total (Γ_i) de una especie i en la interfase, esto es, el exceso que se encuentra en la parte

Doble Capa Electroquímica, modelo de Bockris, Davanathan y Muller

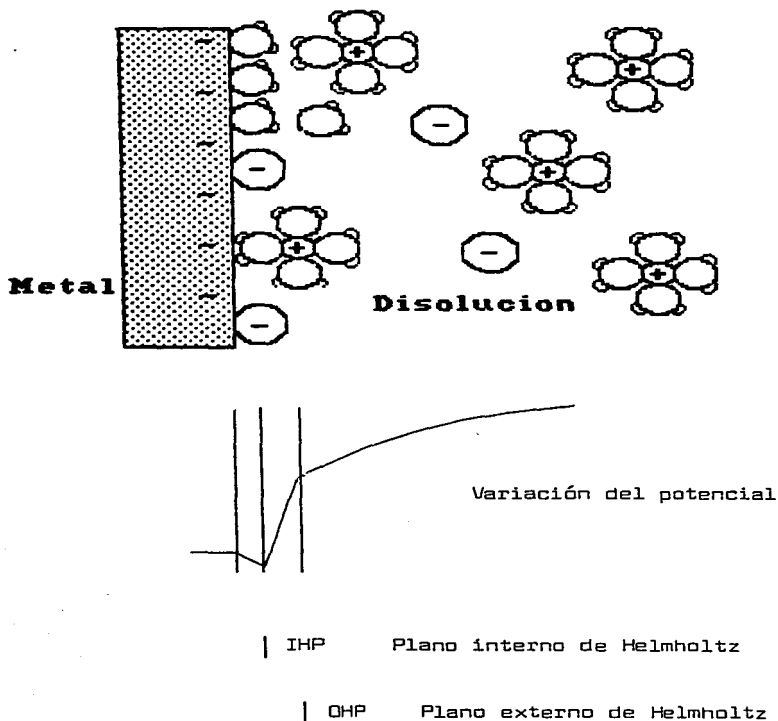


FIG. 2.1.1 MODELO DE ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA

difusa más lo que puede estar adsorbido por contacto, puede obtenerse experimentalmente con mediciones de electrocapilaridad. En el caso de soluciones de ácido clorhídrico, estas mediciones requieren de un electrodo no-polarizable y selectivo que permita el paso de protones pero no de iones cloruro. Bajo estas condiciones, puede demostrarse que si se mantiene el potencial constante V , la parcial de la tensión interfacial (γ) con respecto al potencial químico del electrolito (μ) es igual al exceso superficial con signo negativo:

$$\left[\frac{\delta \gamma}{\delta \mu_{\text{HCl}}} \right]_V = - \Gamma \quad (2.1.5)$$

El exceso superficial calculado puede ser el de los iones positivos (Γ_+), o el de los iones negativos (Γ_-). Esto depende del arreglo experimental que se utilice; una interfase no polarizable que permite el paso de iones negativos es útil para calcular Γ_- .

Si Γ_- es conocida, se puede calcular la densidad de carga en exceso (q^-) ya que

$$q^- = - F \Gamma_- \quad (2.1.6)$$

Es importante notar que puede existir adsorción de iones negativos en electrodos cargados negativamente. Este fenómeno se denomina ADSORCIÓN ESPECÍFICA. Para justificar este fenómeno, debemos considerar la presencia de otras fuerzas, además de las puramente coulombicas. Estas fuerzas pueden ser las derivadas de la interacción entre los dipolos del agua y la superficie del electrodo (fuerza de imagen), o las fuerzas de dispersión (fuerzas de London).

ADSORCION ORGANICA

La adsorción de especies orgánicas tiene importantes consecuencias, algunas benéficas. Así, las sustancias orgánicas pueden añadirse como agentes abrillantadores y niveladores para obtener mejores piezas por electrodeposición, mientras que otros productos orgánicos actúan como inhibidores de la corrosión. Como se verá más adelante, esta protección es útil tanto en electrodos metálicos como en electrodos semiconductores (9). Un paso esencial en las reacciones electroquímicas orgánicas, que pueden generalmente producir electricidad a partir de reactivos químicos, es precisamente la adsorción de la molécula orgánica. En otros casos, la molécula orgánica adsorbida puede ocasionar graves trastornos al bloquear la superficie del electrodo, impidiendo la reacción de transferencia de carga y disminuyendo drásticamente la velocidad de reacción.

Dada la gran variedad de moléculas orgánicas, resulta muy difícil establecer un patrón general de comportamiento para describir los procesos de adsorción. En general, será conveniente distinguir claramente entre dos tipos de adsorción:

- la debida a un proceso que ocurre dentro de la celda electroquímica, esto es, cuando las moléculas se encuentran inicialmente disueltas en el disolvente (sección 3.1.4).
- la debida a una modificación previa del electrodo, esto es, cuando por ejemplo se ha depositado alguna película delgada metálica sobre el electrodo semiconductor (sección 3.1.3), o una película de arcilla sobre un sustrato metálico (sección 3.1.4).

En el primero de los casos, será importante determinar el efecto del potencial del electrodo, la carga asociada y la concentración, ya que estos aspectos determinarán la mayor o menor adsorción de la molécula.

En el segundo caso, el intervalo útil de potencial que se puede aplicar está determinado no sólo por la solución sino por la estabilidad de las moléculas adsorbidas.

INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO

Así como podemos modificar la superficie de un electrodo metálico, también resulta útil la modificación de electrodos semiconductores. Dado que la estructura del semiconductor difiera en gran medida de la de un metal, el modelo de doble capa debe ser modificado. No se abordará aquí el análisis del modelo de bandas⁽¹⁰⁾ y nos limitaremos a recordar que hay bastantes analogías entre un semiconductor y una solución electrolítica, por lo que puede incorporarse al modelo de doble capa una región de carga difusa dentro del semiconductor intrínseco: la región de carga espacial de Garrett y Brattain. En el interior del semiconductor intrínseco, lejos de la interfase con el electrolito, el exceso de densidad de carga es cero ya que las densidades de electrones y huecos son las mismas; por otra parte, la carga presente en el plano exterior de Helmholtz de la solución, genera un campo eléctrico en la interfase del semiconductor de tal forma que las poblaciones de electrones y huecos son diferentes. Siguiendo procedimientos matemáticos similares a los desarrollados para el modelo de Gouy-Chapmann, puede demostrarse que la carga espacial presente

en el interior del semiconductor ocasiona una caída exponencial del potencial:

$$\psi_x = \psi_0 e^{-x/\lambda}$$

ψ_x = potencial de Volta a la distancia x del electrodo.

ψ_0 = potencial en la superficie.

Esta caída de potencial implica que hay un campo eléctrico en el interior del semiconductor y que la densidad de exceso de carga decae lentamente hasta cero como si hubiera una nube electrónica semejante a la que existe en la solución dentro del modelo de Gouy-Chapmann. Si se define el término λ como:

$$\lambda = \left[\frac{8\pi n_0 e^2}{skT} \right]^{1/2} \quad (2.1.4. bis)$$

el significado de los signos es el mismo que en la ecuación 2.1.4.

Por analogía, el término λ^{-1} es una medida del ancho de la región de carga espacial en el semiconductor, y este valor disminuye a medida que la concentración de portadores de carga aumenta. Por lo anterior, en un metal podemos considerar que no existe esta región de carga espacial. En el semiconductor, esta región puede acumular carga y por tanto contribuir a la capacitancia de la interfase. En principio, se supone que todos los electrones y huecos tienen libertad de movimiento desde y hacia la superficie. Sin embargo, si existen estados de superficie, los niveles de energía asociados alteran la distribución de potencial en la interfase, en forma análoga a como la afectan los iones adsorbidos por contacto.

PROCESOS DE ADSORCION.

Los procesos de adsorción más estudiados son los que se presentan en las interfases sólido-vapor o sólido-gas. Ya que estos procesos no son de particular interés para el presente trabajo, nos limitaremos a estudiar los procesos en la interfase sólido-liquido. La interacción entre un electrolito y un material adsorbente puede ser de varios tipos. Una posibilidad es que la adsorción sea integral, esto es, uniforme para todas las especies presentes y por lo tanto similar a una adsorción molecular. Sin embargo, el caso más común es aquel en que los iones de cierta carga sean adsorbidos preferencialmente y queden fuertemente ligados al sustrato mientras que los otros iones - de carga opuesta - queden formando una capa secundaria y difusa. Si consideramos que la superficie puede ser polar, o estar bajo la acción de un potencial eléctrico, es conveniente estudiar la adsorción primaria en términos del modelo de Stern descrito previamente. En el caso de los intercambiadores de iones, como son las arcillas que se estudiaron en este trabajo (sección 3.1.4), los iones primarios están químicamente unidos a la estructura de la arcilla o del polímero, mientras que el intercambio ocurre entre los iones de la capa secundaria.

La ecuación de Stern, establece que la relación entre los sitios ocupados (σ_s) y los sitios desocupados (σ_0) está dada por la expresión:

$$\frac{\sigma_s}{(\sigma_0 - \sigma_s)} = N_s e^{(ze\psi_0 + \phi) / kT} \quad (2.1.7)$$

donde, N_s = fracción mol del soluto

ψ_0 = potencial en la frontera entre
capa compacta y capa difusa.

ϕ = otros potenciales de adsorción química

La ec. 2.1.7, puede reescribirse para obtener una forma más parecida a la ecuación de Langmuir:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = C_2 \exp. [(ze\psi + \phi)/RT] \quad (2.1.8)$$

donde θ es la fracción ocupada de la superficie (σ_s/σ_0).

El objetivo es escribir la energía libre de adsorción, como una suma de contribuciones de tipo químico y electrostático.

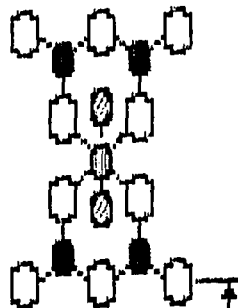
Los mecanismos de adsorción pueden complicarse por la presencia de factores de "envejecimiento" de la superficie. En la sección 4.1 se presentan algunos resultados obtenidos que demuestran el envejecimiento de las películas delgadas de ftalocianinas y el consecuente cambio en su respuesta fotoelectroquímica.

Aún cuando la interacción química específica no es importante, algunas especies neutras pueden adsorberse como consecuencia de la doble capa eléctrica. La presión osmótica del disolvente se reduce en la región entre dos planos cargados⁽¹⁰⁾. Por lo tanto, se tiene un equilibrio con el seno de la solución que puede ser desplazado por cambios en la fuerza iónica externa. Un ejemplo típico de este efecto se tiene en el espacio interplanar de la montmorillonita (Fig. 2.1.2), que es dependiente de la fuerza iónica externa. En un electrolito diluido, este espacio es de unos 19 Å, y se reduce a unos 15 Å en una solución 1 a 2 molar de un electrolito 1-1⁽¹¹⁾. Fenomenológicamente se considera que la adición de electrolito contrarresta la adsorción de agua por la arcilla. Estos efectos son comentados más ampliamente en la sección 4.4. Un tipo muy importante de adsorbentes consiste de aquellos que tienen sitios cargados debido a iones o grupos iónicos unidos a la red (lattice). Las arcillas de

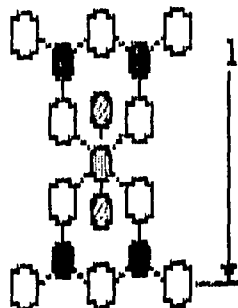
FIG. 2-1.2

ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA

CAPAS DE AGUA
CON CATIONES.



CAPAS DE AGUA
CON CATIONES.



MONTMORILLONITA
(HIDRATADA)

 POTASIO

 SILICIO

 (OH)

 Al-Mg

APROX.

15 Å

montmorillonita, por ejemplo, consisten en capas de unidades de SiO_4 tetraédricas que comparten esquinas con iones Al^{3+} octaédricos, teniendo coordinados oxígenos y grupos hidroxilos.

El silicato de aluminio puede considerarse como redes de silicato tetraédrico con algunos átomos de silicio sustituidos por aluminio, de tal forma que la electroneutralidad requiere de la inclusión de protones u otros cationes. Se conoce una gran variedad de estructuras y algunas de estas redes tridimensionales son suficientemente porosas para mostrar el mismo tipo de fenómenos de hinchamiento que presentan las estructuras laminares - y también el efecto de intercambio iónico. La teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey, Overbeek), que es un tratamiento teórico que incorpora las fuerzas de atracción de Van der Waals y las de repulsión por la doble capa, generalmente es muy útil para explicar los fenómenos de intercambio iónico.

La relación entre la cantidad de substancia (i) adsorbida en el electrodo por unidad de área (Γ_i), la actividad en el seno de la solución (a_i^b) y el estado eléctrico del sistema (E o ϕ_M) a una temperatura dada, esta dada por la ISOTERMA DE ADSORCION.

Esta isoterma se obtiene de la condición de igualdad de potenciales electroquímicos en el equilibrio de las especies i adsorbidas (a) y en solución (b):

$$\bar{\mu}_i^a = \bar{\mu}_i^b$$

por lo tanto

$$\bar{\mu}_i^{0,a} + RT \ln a_i^a = \bar{\mu}_i^{0,b} + RT \ln a_i^b \quad (2.1.0)$$

donde los términos $\bar{\mu}_i^0$ son los potenciales electroquímicos estándar.

El cambio de energía libre estándar de adsorción, ΔG^0 , que es función del potencial de electrodo, se define como:

$$\Delta G^0 = \bar{\mu}_i^{D,R} - \bar{\mu}_i^{O,B} \quad (2.1.10)$$

Por tanto,
$$a_i^a = a_i^b e^{-(\Delta G_i^0/RT)} = \beta_i a_i^b \quad (2.1.11)$$

donde,

$$\beta = \exp \left(\frac{-\Delta G_i^0}{RT} \right)$$

La ecuación (2.1.11) es una forma general de isoterma de adsorción.

Diferentes isotermas resultan de diferentes suposiciones o modelos para la relación entre a_i^a y Γ_i .

Las más frecuentes en estudios electroquímicos son:

Isoterma de Langmuir. - Este modelo involucra las siguientes suposiciones:

- no hay interacción entre las especies que se encuentran adsorbidas en la superficie del electrodo.
- la superficie es homogénea, esto es, ΔH_{ads} es independiente del grado de recubrimiento.

- En soluciones concentradas se constituye una monocapa ($\theta = 100\%$) siendo la cantidad igual a Γ_s . Por lo tanto:

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} = \beta_i a_i^b \quad (2.1.12)$$

En términos de la fracción de recubrimiento o grado de recubrimiento de la superficie (θ), la isoterma de Langmuir queda como:

$$\theta / (1-\theta) = \beta_i a_i^b \quad (2.1.13)$$

Por otra parte, esta isoterma puede escribirse en términos de concentración de especies en solución incluyendo coeficientes de actividad en el término β . Así resulta:

$$\Gamma_i = \frac{(\Gamma_{i,s} \beta_i C_i)}{(1 + \beta_i C_i)} \quad (2.1.14)$$

Si dos especies, i y j , se adsorben competitivamente, las isotermas de Langmuir apropiadas son:

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_{i,s} \beta_i C_i}{1 + \beta_i C_i + \beta_j C_j} \quad (2.1.15)$$

$$\Gamma_j = \frac{\Gamma_{j,s} \beta_j C_j}{1 + \beta_i C_i + \beta_j C_j} \quad (2.1.16)$$

Donde $\Gamma_{i,s}$ y $\Gamma_{j,s}$ representan, respectivamente, los cubrimientos de saturación de i y j .

Estas ecuaciones pueden derivarse de un modelo cinético que supone grados de recubrimiento (θ_i , θ_j) independientes, con una rapidez de adsorción de cada especie proporcional al área libre ($1 - \theta_i - \theta_j$) y a las concentraciones en solución C_i y C_j . La rapidez de desorción de cada especie se supone proporcional a θ_i y θ_j .

La isoterma de adsorción de Langmuir constituye una buena aproximación para el tratamiento de determinados sistemas, en especial cuando el recubrimiento presenta valores próximos a cero o a uno. Sin embargo, en muchos casos, el suponer que la entalpía de adsorción es independiente del recubrimiento, implica importantes limitaciones, sobre todo en los casos de recubrimiento medio. En general, debe tomarse en cuenta que la superficie del metal no es perfectamente homogénea y que se presentan interacciones laterales entre las especies adsorbidas, por lo que la ΔH de adsorción no es independiente de θ . Una isoterma que incluye esta posibilidad es la *Isoterma Logarítmica de Temkin*:

$$\Gamma_i = \frac{RT}{2g} \ln(\beta_i e_i^b) \quad (0.2 < \theta < 0.8) \quad (2.1.17)$$

β es la expresión obtenida en la ec. 2.1.11 b

$$g = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta S_{\theta}^{\circ})}{d\theta}$$

Este modelo supone que la adsorción en cada elemento homogéneo de superficie sigue la isoterma de Langmuir y que la entalpía de adsorción disminuye con el grado de recubrimiento en forma prácticamente lineal, para recubrimientos intermedios, esto es, $0.2 < \theta < 0.8$. Así se puede escribir:

$$\Delta S_{\theta}^{\circ} = \Delta S_0^{\circ} - gRT\theta$$

donde $\Delta S_{\theta}^{\circ}$ y ΔS_0° son, respectivamente, las entalpías estándar de adsorción a recubrimiento θ y 0.

La isoterma logarítmica de Temkin se puede comparar con la isoterma de Langmuir escrita en la forma:

$$\ln \theta - \ln (1 - \theta) = \ln \beta a_i^b$$

Otra isoterma es la *Isoterma de Frumkin*:

$$\beta_i a_i^b = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} \exp \frac{z g \Gamma_i}{RT} \quad (2.1.18)$$

Donde el parámetro g tiene dimensiones de J/mol por mol/cm², y expresa la medida en que $\Delta H_{i,ads}$ va cambiando a medida que θ aumenta. Si g es positivo, las interacciones entre las especies i adsorbidas son **atractivas**. Por el contrario, si g es negativo, la interacción es **repulsiva**. Nótese que cuando $g \rightarrow 0$ la isoterma de Frumkin se aproxima a la de Langmuir. La primera teoría cuantitativa de la adsorción de sustancias orgánicas en la interfase metal-disolución fue propuesta por Frumkin y posteriormente modificada por Frumkin y Damaskin.

EFFECTO DE LA ADSORCION DE ESPECIES ELECTROACTIVAS EN LA RESPUESTA ELECTROQUIMICA (Especialmente en voltametría cíclica)

La respuesta electroquímica (por ejemplo las curvas voltamétricas i - E) para la reacción electroódica



puede ser afectada significativamente por la adsorción de O ó de R. El tratamiento de estos problemas es más complicado que aquellos que sólo consideran especies en solución, debido a que tenemos que elegir una isoterma de adsorción que involucra la introducción de parámetros adicionales y, en general, ecuaciones no lineales. Además el tratamiento requiere de hacer suposiciones respecto a:

- Hasta qué punto se ha logrado el equilibrio de adsorción antes de iniciar el experimento electroquímico.
- La rapidez de transferencia de carga en las especies adsorbidas en comparación con las especies disueltas. Estos efectos complican la evaluación de los datos voltamétricos y hacen la extracción de información más difícil (por ejemplo establecer los mecanismos).

Por lo anterior y como ya habíamos mencionado al inicio de este trabajo, en muchos casos trata de evitarse la adsorción de especies cambiando las concentraciones o cambiando el disolvente. Sin embargo, en ocasiones, la adsorción es un requisito para una transferencia de carga rápida y efectiva (como en electrocatalisis), para proteger al electrodo (como en el caso de sustratos semiconductores) o para lograr nuevos productos por vía electroquímica "funcionalizando" el electrodo.

Las ecuaciones que gobiernan el método voltamétrico (por ejemplo suponiendo que en principio sólo hay especies O presentes) son las tradicionales:

Ecuación de
transferencia de masa

$$\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x, t)}{\partial x^2}$$

(2.1.19)

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.1.19b)$$

con las condiciones iniciales:

$$C_O(x,0) = C_O^* \quad C_R(x,0) = 0 \quad (2.1.20)$$

siendo C_O^* la concentración en el seno de la solución

y condiciones de frontera:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) = C_O^* \quad (2.1.21)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) = 0 \quad (2.1.22)$$

Sin embargo, la condición de flujo en la superficie del electrodo es diferente, debido a que la reacción neta involucra la electrólisis tanto de especies O en solución como de especies O adsorbidas, para generar especies R en solución y R adsorbidas. La ecuación general de flujo es entonces:

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t} = - \left[D_R \left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} \right] = \frac{i}{nFA} \quad (2.1.23)$$

donde $\Gamma_O(t)$ y $\Gamma_R(t)$ son las cantidades de especie O y R adsorbidas a un cierto tiempo t (mol/cm²). La introducción de

estos terminos Γ , requiere de ecuaciones adicionales que relacionen Γ con C ; frecuentemente estas ecuaciones son isotermas de Langmuir del tipo (2.1.15) y (2.1.16):

$$\Gamma_{O(a)} = \frac{\beta_O \Gamma_{O,a} C_O(0,t)}{1 + \beta_O C_O(0,t) + \beta_R C_R(0,t)} \quad (2.1.24)$$

$$\Gamma_{R(a)} = \frac{\beta_R \Gamma_{R,a} C_R(0,t)}{1 + \beta_O C_O(0,t) + \beta_R C_R(0,t)} \quad (2.1.25)$$

con las condiciones iniciales

$$(t=0) \quad \Gamma_O = \Gamma_O^* \quad \Gamma_R = 0$$

Efectos en determinaciones de voltametría cíclica:

Consideraremos el caso en que únicamente O adsorbida es electroactiva⁽¹²⁾, como puede ser el caso cuando la velocidad de barrido es tan grande que no hay difusión apreciable de O en la superficie del electrodo, lo que equivale a que

$$D_O (\partial C_O(0,t) / \partial x)_{x=0} \ll \partial \Gamma_O(t) / \partial t$$

La onda para O_{ads} podría estar desplazada a potenciales mucho más positivos que la onda de reducción para las especies O disueltas. Recordemos también que hay casos en que la adsorción es tan fuerte que se puede formar una capa de O_{ads} aún cuando la concentración en la solución es tan pequeña que la contribución a la corriente de las especies O_{sol} es despreciable. Generalmente, suponemos que dentro del intervalo

de potenciales utilizado, los términos Γ son independientes del potencial E . Bajo estas condiciones, la ecuación (2.1.23) queda:

$$-\frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} = \frac{i}{nFA} \quad (2.1.26)$$

y con las condiciones iniciales:

$$(t = 0) \quad \Gamma_O = \Gamma_O^* \quad \Gamma_R = 0 \quad (2.1.27)$$

tenemos que:

$$\Gamma_{O(t)} + \Gamma_{R(t)} = \Gamma_O^* \quad (2.1.28)$$

A partir de las ecuaciones 2.1.24 y 2.1.25, se obtiene

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)} = \frac{\beta_O \Gamma_{O,s} C_O(0,t)}{\beta_R \Gamma_{R,s} C_R(0,t)} = \frac{b_O C_O(0,t)}{b_R C_R(0,t)} \quad (2.1.29)$$

donde $b_O = \beta_O \Gamma_{O,s}$ y $b_R = \beta_R \Gamma_{R,s}$

Si la reacción es nernstiana y por lo tanto:

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp \left[\left[\frac{nF}{RT} \right] (E - E^{O'}) \right] \quad (2.1.30)$$

La ecuación 2.1.29 queda como:

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)} = \left(\frac{b_O}{b_R} \right) \exp \left[\left[\frac{nF}{RT} \right] (E - E^{O'}) \right] \quad (2.1.30B)$$

A partir de las ecuaciones 2.1.26, 2.1.27 y 2.1.30, con

$$\frac{i}{nFA} = \frac{-\frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t}}{\frac{\partial E}{\partial t}} = \left[\frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial E} \right] v \quad (2.1.31)$$

y $E = E_i - vt$, siendo v la velocidad de barrido, se obtiene la curva $i-E$:

$$i = \frac{n^2 F^2 v \Gamma_O^* (b_O/b_R) \exp [(nF/RT)(E - E^{O'})]}{RT (1 + (b_O/b_R) \exp [(nF/RT)(E - E^{O'})])^2} \quad (2.1.32)$$

Debemos notar la similitud entre esta ecuación y la que se obtiene para una celda de "capa delgada":

$$i = \frac{n^2 F^2 v V C_O^* \exp [(nF/RT)(E - E^{O'})]}{RT (1 + \exp [(nF/RT)(E - E^{O'})])^2} \quad (2.1.33)$$

Debido a que en ambos casos, la muestra reacciona totalmente sin existir limitaciones de transferencia de masa. De esta forma, la curva $i-E$ es la que se muestra en la figura 2.3.1.

La corriente de pico es:

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4 RT} v A \Gamma_O^* \quad (2.1.34)$$

y el potencial de pico es:

$$E_p = E^{O'} - \left[\frac{RT}{nF} \right] \ln \left[\frac{b_O}{b_R} \right] \quad (2.1.35)$$

Lo importante aquí es que la corriente de pico y de hecho la corriente en todos los puntos de la onda es proporcional a v , a diferencia de la dependencia con $v^{1/2}$ observada en las ondas nernstianas de especies que se difunden. La proporcionalidad

entre i y v es la misma que la observada para una corriente puramente capacitiva y este hecho ha llevado a que algunos tratamientos de fenómenos de adsorción se hagan en términos de pseudocapacitancias⁽⁴⁹⁾. El área bajo la onda de reducción, corregida por cualquier corriente residual, representa la carga asociada con la reducción de la capa de O_{ads} , esto es, $nFA\Gamma_O^*$. La onda anódica obtenida al completar el ciclo es la imagen especular de la onda catódica. Para una reacción ideal nernstiana, - esto es, rápida -, bajo condiciones de isoterma de Langmuir debe cumplirse que

$$E_{p\text{ an.}} = E_{p\text{ cat.}}$$

y el ancho total

a la mitad de la altura será:

$$\Delta E_{p, 1/2} = 3.53 RT/nF = 90.6/n \text{ mV} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2.1.30)$$

La ubicación de E_p respecto a E° depende de la fuerza relativa de adsorción de O y R . Si $b_O = b_R$, entonces $E_p = E^\circ$.

Si O se adsorbe más fuertemente, $b_O > b_R$, la onda se desplaza hacia potenciales más negativos que el correspondiente a la onda reversible de la especie que se difunden (O_{sol}), por lo que se denomina *postonda*. Si R es adsorbida más fuertemente, $b_R > b_O$ la onda aparece a potenciales más positivos que E° y se denomina *preonda*. En los resultados experimentales que se presentan en la siguiente sección, se irán analizando estas situaciones. Sin embargo, debe recordarse que los resultados experimentales dependen de la isoterma que realmente aplica para las especies en estudio y que no siempre son correctas las suposiciones de idealidad.

En la medida en que una cierta reacción se aleja de la reversibilidad, las ecuaciones se van modificando.

- ESPECIES ELECTROACTIVAS ADSORBIDAS Y EN SOLUCION

Cuando las especies electroactivas se encuentran tanto en solución como adsorbidas, el tratamiento teórico involucra el uso de la ecuación total de flujo (2.1.23), así como las isoterms de adsorción y otras ecuaciones usuales de difusión, condiciones iniciales y de frontera, etc. Consideraremos únicamente el caso de una reacción nernstiana de transferencia electrónica donde ya sea O (reactivo) o R (producto) están adsorbidos pero no ambos:

a) Producto (R) fuertemente adsorbido.

Para este caso, $\beta_o \rightarrow 0$ y β_R es razonablemente grande (esto es, $\beta_R C^* \geq 100$).

Inicialmente, $C_o = C_o^*$, $C_R = 0$, $\Gamma_R^* = 0$. Las ecuaciones a resolver son las de difusión para O y para R; la ecuación total de flujo, la isoterma de adsorción y, ya que suponemos que la reacción electroquímica es nernstiana, la ecuación 2.1.30. Suponemos que el equilibrio de adsorción se mantiene en todo momento.

Los resultados de la solución numérica de las ecuaciones pueden resumirse como sigue:

Se presenta una *preonda* (o *prepico*) que representa la reducción de O disuelto para formar una capa de R adsorbido. La onda aparece a potenciales más positivos que los de la onda controlada por difusión, debido a que la energía libre de adsorción de R hace que la reducción de O para tener R adsorbida sea más fácil que para obtener R en solución.

A continuación aparece la onda de reducción de O disuelto a R disuelto. Esta onda tiene la forma característica de las ondas cuando no hay adsorción y sólo es afectada por la disminución en la concentración de O que se reduce para dar R adsorbido.

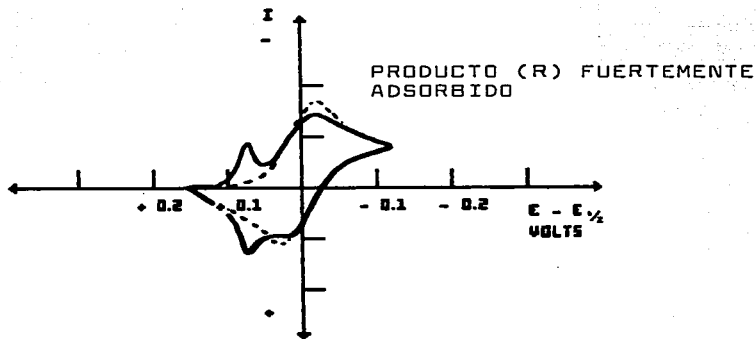


FIGURA 2.1.3 VOLTAMETRIA CICLICA PARA LA REDUCCION DE UNA ESPECIE FUERTEMENTE ADSORBIDA, PRESENTANDOSE UN PREPICO. LA LINEA PUNTEADA INDICA LA RESPUESTA CUANDO NO HAY ADSORCION.

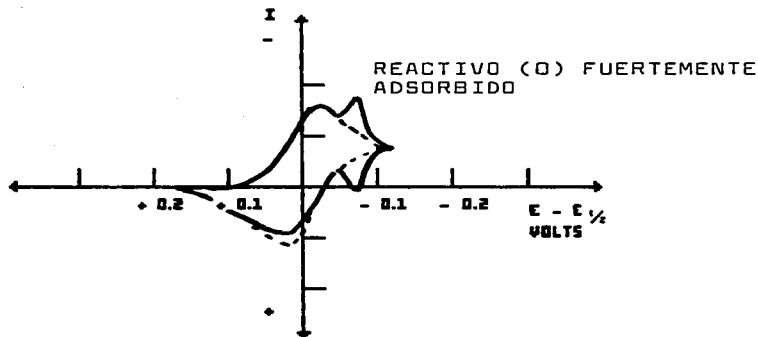


FIGURA 2.1.4 CUANDO EL REACTIVO ESTA FUERTEMENTE ADSORBIDO, SE PRESENTA UN POSTPICO. LA LINEA PUNTEADA INDICA LA RESPUESTA CUANDO NO HAY ADSORCION.

Entre más grande es el valor de β_R , es mayor la separación entre el prepico y el pico característico de control difusional.

Recordando que la intensidad del prepico ($i_{p,ads.}$) aumenta con v mientras que la del pico de difusión ($i_{p,dif.}$) es proporcional a $v^{1/2}$, la relación $i_{p,ads.}/i_{p,dif.}$ aumenta al aumentar v . Para una C_O^* determinada, esta relación también es directamente proporcional a $\Gamma_{R,s}$ e inversamente proporcional a C_O^* . A concentraciones muy bajas, (suponiendo que todavía está adsorbida una cantidad considerable de R), solamente se observa el prepico. A medida que C_O^* aumenta, el prepico aumenta debido al incremento en Γ_R . Sin embargo, ($i_{p,ads.}$) alcanza un valor límite cuando Γ_R se aproxima a $\Gamma_{R,s}$, y entonces el pico de difusión crece con respecto al pico de adsorción.

El ancho a media onda ($\Delta E_{p,1/2}$) del prepico es función de σ_R y varía de $90.6/n$ a $7.5/n$ mV para valores de σ_R/RT que aumentan desde 0 hasta 0.4 mV⁻¹.

De igual forma se pueden estudiar otros casos de adsorción. Por ejemplo, cuando el reactivo O está fuertemente adsorbido (lo que implica que $\beta_R \rightarrow 0$ y $\beta_O C_O^* \geq 100$), se observa una postonda o postpico para la reducción de $O_{ads.}$ después del pico característico de reducción controlada por difusión de O a R en solución. La postonda se debe a la mayor estabilidad frente a la reducción del $O_{ads.}$ comparado con el O en solución.

Cuando el reactivo O está débilmente adsorbido ($\beta_R \rightarrow 0$, $\beta_O C_O^* \leq 2$), la diferencia en energías para la reducción de O en solución y de $O_{ads.}$ es pequeña y no se observa una postonda separada. El efecto neto es un incremento en la altura del pico catódico respecto al pico obtenido en ausencia de adsorción ya que en el primer caso tanto $O_{ads.}$ como $O_{sol.}$ contribuyen a la corriente medida. La corriente anódica obtenida al regresar en

el ciclo de potencial, también aumenta debido a que hay una mayor cantidad de R cerca del electrodo. Al igual que cuando O está fuertemente adsorbido, la contribución de O_{ads} aumenta proporcionalmente a la velocidad de barrido v .

Cuando R está débilmente adsorbido, la corriente catódica en el barrido inicial apenas se perturba mientras que la corriente anódica en el regreso aumenta considerablemente. El pico catódico se desplaza ligeramente hacia potenciales más positivos al aumentar v , debido a una disminución en R_{cat} cerca del electrodo por la presencia de R_{ads} .

ADSORCIÓN DE ESPECIES NO ELECTROACTIVAS

La adsorción de especies no electroactivas también puede ser origen de muchos problemas, en caso de no ser controlada, pero puede resultar muy útil cuando se utiliza para modificar deliberadamente la superficie del electrodo de trabajo.

Este tipo de adsorción puede inhibir o acelerar la reacción de transferencia de carga, ya sea bloqueando la superficie o facilitando la adsorción de especies electroactivas. Un caso típico es el de los recubrimientos por arcilla que se presentan más adelante en este trabajo.

En muchos estudios con electrodos sólidos, con el tiempo de trabajo experimental se observa un cambio gradual de la respuesta electroquímica. En ocasiones, esto puede deberse al crecimiento de una película de impurezas adsorbidas. En algunos casos, para obtener una respuesta electroquímica confiable y reproducible, es necesario "activar" la superficie del electrodo, por medio de diversas técnicas como el decapado químico o electroquímico, que en el caso de electrodos semiconductores es comúnmente llamado "etching".

Una película adsorbida puede inhibir la reacción electroquímica por medio de un bloqueo total de la superficie de tal forma que la reacción sólo pueda llevarse a cabo en la porción no cubierta ($1 - \theta$). También es posible que la reacción pueda ocurrir en la zona cubierta, por penetración de las especies electroactivas o transferencia de carga a través de la película, pero la velocidad del proceso será generalmente más lenta. El caso opuesto se presenta cuando algunos sitios de la película adsorbida de hecho catalizan la reacción electroquímica.

La adsorción de especies no electroactivas es muy importante en los procesos de electrodeposición donde suelen actuar como abrillantadores. También se puede utilizar este fenómeno para la inhibición de la corrosión. En las secciones 3.1.4 y 4.4 de este trabajo se verán en detalle algunos resultados obtenidos con la formación de películas no electroactivas.

2.2 METODOS DE MODIFICACION

A la fecha se han reportado muy diversos métodos para modificar la superficie de un electrodo; entre los más importantes podemos mencionar:

Funcionalización de superficies metálicas oxidadas ⁽¹⁴⁾.

Una vez que se tienen electrodos de SnO_2 , RuO_2 , TiO_2 , Pt/PtO , Au/Au(oxido) , Si/Si(oxido) , Ge , etc. pueden ser funcionalizados con una variedad de organosilanos, como algunos de los que aparecen en la siguiente figura:



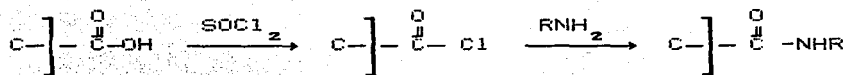
Fig. 2.2.1. Algunos organosilanos utilizados en la modificación de electrodos.

Estas superficies pueden acoplarse con diversas sustancias como amidas ⁽¹⁵⁾, sulfonamidas ⁽¹⁶⁾, etc.

Así, la silanización es una estrategia versátil de inmovilización covalente. En general, los electrodos requieren de un pretratamiento (pulido, decapado electroquímico); posteriormente, la silanización de la superficie se logra por inmersión del electrodo en una solución no acuosa que contiene disuelto el derivado de silano ^(14d). En el caso de modificación de metales oxidados, también se utiliza la técnica de inmersión pero el pretratamiento de la superficie generalmente es sólo un pulido suave. Para electrodos semiconductores, el pretratamiento suele incluir pulido, "etching" y secado en horno de vacío.

Sitios oxidados en superficies de carbono.-

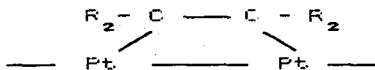
En el grafito se pueden generar, por vía térmica u oxidación de plasma de O_2 , grupos de ácido carboxílico, que pueden acoplarse con aminas o alcoholes después de una activación de la superficie con cloruro de tionilo o cloruro acético. La reacción:



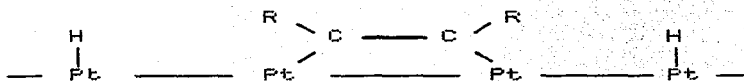
ha sido utilizada para preparar electrodos de superficie quiral, y para inmovilizar compuestos.

Quimisorción.-

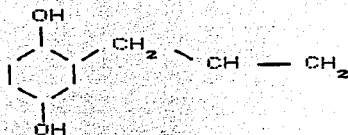
Por tratarse de una adsorción irreversible, en general, es un proceso que permite menos control y limita la versatilidad en la experimentación. Hubbard⁽¹⁷⁾ realizó un trabajo pionero de quimisorción en Pt, utilizando olefinas; una vez adsorbidas, estas sustancias no pueden removerse con un lavado y son estables a menos de que se les someta a condiciones muy oxidantes. Existen dos modelos para describir la interacción entre las olefinas y el platino; el *modelo asociativo* considera que se rompe la doble ligadura y se forman dos enlaces Pt-C :



El modelo *disociativo* considera que la doble ligadura permanece, rompiéndose dos enlaces C-H y formándose enlaces Pt-C y Pt-H :



Hubbard estudió la respuesta electroquímica de diversos compuestos quimisorbidos; por ejemplo, la 2-aililhidroquinona



se quimisorbe rápidamente sobre platino, a partir de una solución acuosa diluida, muy probablemente por medio de una unión con la doble ligadura. Esto se piensa ya que los compuestos con cadenas saturadas, no se quimisorben. Es notable que Hubbard encontró que estos compuestos, al quimisorberse, dejan de ser electroquímicamente activos.

Polimeros redox .-

Si el reactivo de interés se incorpora a una matriz polimérica, se pueden immobilizar el equivalente a (10-1000) monocapas de reactivo. El polímero se adsorbe a la superficie del electrodo por una combinación de adsorción y baja solubilidad en el

disolvente utilizado o bien por enlace covalente. Los electrodos se pueden cubrir con polimeros utilizando diversas técnicas:

- inmersión
- cubrimiento con giro (spin coating)
- enlace organosilánico
- precipitación electroquímica
- polimerización electroquímica
- adsorción a partir de soluciones
- polimerización por descarga en plasma.

Los recubrimientos con polimeros son atractivos por diversas razones:

Los experimentos de inmovilización requieren menos técnica que el trabajo con monocapas y la respuesta electroquímica es mayor dado que se tienen múltiples capas de sitios reactivos. Además, en general la estabilidad de las especies aumenta al incorporarse éstas a la matriz polimérica. Sin embargo, una matriz polimérica puede ser muy estable mientras que la entidad electroquímicamente reactiva no es más estable que cuando esta inmovilizada como monocapa no polimérica. Finalmente, un modelo teórico para electrocatalisis en electrodos modificados ha sugerido que las multicapas son más exitosas⁽¹⁸⁾. En todo caso, este modelo aún requiere más pruebas para establecer la validez de sus postulados.

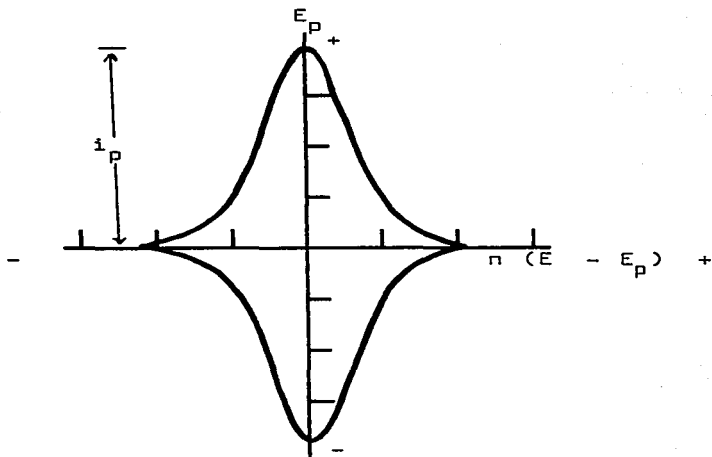
2.3 CARACTERIZACION DE ELECTRODOS MODIFICADOS

Una vez que el electrodo ha sido modificado por alguna de las técnicas mencionadas anteriormente, debemos comprobar que la superficie ha sido "realmente" modificada y, en caso afirmativo, establecer la naturaleza y propiedades de la capa modificante. Dado que estamos manejando cantidades muy pequeñas de reactivos o material en la superficie, requerimos de técnicas analíticas de alta sensibilidad. Generalmente, nos interesa determinar la cantidad de material presente en la superficie, que tan fácil es oxidar o reducir dicho material, cual es su composición o estructura y cuales son sus otras propiedades fisicoquímicas. Las técnicas más utilizadas son:

Métodos electroquímicos .-

Pequeñas cantidades a nivel de monocapa pueden ser electroquímicamente analizadas ya que podemos medir corrientes muy pequeñas y, por Ley de Faraday, 10^{-10} moles de material equivalen a $10 \mu\text{C}$ ($n = 1$). Así, la voltametría cíclica de una monocapa de material (figura 2.3.1), mostrará un pico con un área integrada equivalente a la cantidad de material adsorbido en la superficie.

La ubicación del pico en el eje de potenciales es una medida directa del potencial redox del par en la superficie. Es frecuente que este potencial sea muy cercano al que se encuentra para este par (o uno muy similar) cuando están en solución. A medida que las capas sean más, la respuesta electroquímica mostrará áreas mayores bajo la curva, representando una mayor cantidad de material presente en la superficie. Una inspección detallada de la naturaleza de la respuesta, puede proporcionarnos información acerca de las



$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4 RT} v A \Gamma_o^* \quad \text{- corriente de pico}$$

Γ_o^* = cantidad adsorbida inicial del reactivo oxidado

A = area del electrodo de trabajo

v = velocidad de barrido

n = número de electrones por molécula oxidada o reducida.

FIGURA 2.3.1

CURVA CARACTERISTICA DE CORRIENTE vs POTENCIAL PARA LA VOLTAMETRIA CICLICA DE LA REDUCCION DE UNA ESPECIE OXIDADA ADSORBIDA Y EL BARRIDO EN SENTIDO INVERSO.

interacciones químicas en las películas así como de la rapidez y mecanismo del transporte de carga en las mismas. La voltametría cíclica es una de las técnicas de caracterización más utilizadas. De acuerdo a la clasificación de Chazalviel⁽³⁹⁾, esta técnica es "básicamente eléctrica". En el caso de electrodos semiconductores, se tienen una serie de variantes experimentales ya que se puede trabajar en "oscuro" o bajo diversas condiciones de iluminación. Una curva de fotocorriente vs. potencial puede proporcionar mucha información si se trabaja con intensidades bajas de iluminación, para evitar el control difusional de la corriente. También es común trabajar con iluminación intermitente a frecuencia controlada y utilizar un amplificador lock-in. Con este sistema se pueden construir también las conocidas curvas de Mott-Schottky, para determinar el potencial de banda plana y el grado de impurificado del material semiconductor, o la barrera de Schottky en contactos metal-semiconductor⁽⁴⁰⁾.

Métodos ópticos .-

Algunas técnicas espectroscópicas requieren de estudiar el sistema bajo condiciones de vacío, por lo que obviamente no pueden emplearse para un análisis "in situ" de la interfase electroquímica. Sin embargo, estas técnicas son muy útiles para determinar la estructura o composición de los electrodos o de las películas modificadoras que se hayan depositado en ellos. La espectroscopia electrónica (como la fotoelectrónica de rayos X o la espectroscopia Auger) puede ser utilizada para analizar elementos presentes en las capas superficiales. Por ejemplo, un grupo nitrobenzeno unido a un electrodo de SnO mediante un puente de silano mostrará picos para el Sn, Si, C y

N. En este trabajo, se estudió la estructura de la película de montmorillonita ácida mediante un equipo de rayos X con ángulos pequeños de incidencia (ver capítulo 4).

Dentro de las técnicas ópticas que permiten estudios "in situ", está la electrorreflectancia⁽⁴⁰⁾ que permite estudiar cambios locales de concentración a nivel de la doble capa y determinar el potencial de banda plana con más precisión que el obtenido por extrapolación de las curvas de Mott-Schottky.

En las interfases semiconductor-electrolito, se puede tener luminiscencia ya sea por la aplicación de un potencial (electroluminiscencia) o por excitación óptica (fotoluminiscencia). La electroluminiscencia es una técnica que consiste en aplicar un potencial a la interfase y medir la intensidad y distribución espectral de la luz emitida; esta luminiscencia se puede deber tanto a especies electroquímicas excitadas como al propio electrodo semiconductor. El primer caso puede ocurrir si las especies generadas por la reacción electroquímica quedan en un estado electrónico excitado (quimiluminiscencia electrogenerada)⁽⁴¹⁾. La fotoluminiscencia se puede obtener iluminando el material con una energía similar a la de la banda prohibida; se encuentra que la intensidad de luminiscencia es función del potencial del electrodo. Ambas técnicas pueden combinarse⁽⁴²⁾.

Dentro de las técnicas que utilizan luz polarizada destaca la elipsometría.

Métodos de impedancia.-

Las técnicas de impedancia permiten analizar diversos procesos en los que ocurre una transformación en la estructura de la

interfase electroquímica, como por ejemplo:

- Transición activa-pasiva en metales
- Corrosión por picaduras
- electrodepositos

Un estudio muy completo de las aplicaciones de las técnicas de impedancia, tanto en interfases que involucran electrodos metálicos como semiconductores, puede encontrarse en la monografía de Gabrielli⁽⁴⁹⁾. Esta técnica ha demostrado ser muy versátil si bien, en ocasiones, la interpretación de los resultados es muy complicada. Por otra parte, el equipo requerido suele ser muy costoso lo que ha impedido una mayor difusión de este método de análisis.

Otros métodos.-

La observación directa de la superficie con microscopios ópticos o electrónicos de barrido, es a menudo útil en películas en multicapa, para obtener información acerca de la textura y/o porosidad de las películas. Una medición muy importante y que es sorprendentemente difícil de hacer es la determinación del grosor de la película depositada. Técnicas para medir películas duras y secas, con espesores mayores de 100 Å, han sido desarrolladas para aplicaciones en tecnología de semiconductores pero existen problemas para aplicar estas técnicas a las películas suaves generadas en las superficies de los electrodos. Aun más, es común que las películas cambien de tamaño y/o estructura según estén sumergidas en la solución o fuera de ésta. Es conocido el efecto de "hinchamiento" que presentan muchas películas de tipo cerámico (montmorillonite, hectorita, etc.). Por lo tanto, la determinación de espesor "en seco" suele ser sólo una estimación de la situación real durante el proceso electroquímico.

2.4 IMPORTANCIA DE LA MODIFICACION

Muchos de los estudios en electrodos modificados han sido realizados como investigación básica para conocer más acerca de los fenómenos de adsorción. No obstante, se han encontrado diversas aplicaciones prácticas a los electrodos modificados, por ejemplo: -

Electrocatalisis. -

Muchas de las reacciones que nos gustaría llevar a cabo en una celda electroquímica, como la reducción de oxígeno para obtener agua o la oxidación de los componentes del gas natural a CO_2 (para utilizarlo en celdas de combustible), no suceden a buena rapidez en electrodos de material barato (como carbón). De esta manera, se requiere para catalizar estas reacciones, de depositar en la superficie del electrodo, capas de algún material estable y apropiado.

Uno de los ejemplos con mayor éxito hasta ahora, consiste en modificar un electrodo de grafito con un dímero de porfirina de cobalto que se adsorbe irreversiblemente y que permite la reducción de oxígeno en condiciones en que la reducción no es posible en el grafito. Debe resaltarse que el mecanismo de reacción parece ser función en gran medida de la estructura de la molécula adsorbida ya que las moléculas de oxígeno interactúan en forma estérica⁽⁴⁴⁾. Dentro del grupo de las porfirinas, destacan las ftalocianinas; estos materiales han sido muy utilizados como sensibilizadores de electrodos semiconductores, para la reducción electrocatalítica de CO_2 (*J. Electrochem. Soc.*, 131, 7, 1511 (1984)) y como material catódico en celdas secundarias con ánodos de litio (*J. Electrochem. Soc.* 132, 5, 1150 (1985)). A nivel de la prensa de divulgación científica, se ha publicado que en Francia están desarrollando semiconductores por capas de biftalocianina de lutecio que podrían desplazar al silicio amorfo del mercado internacional.

También es interesante el trabajo de Rajeshwar y colaboradores, quienes reportan la modificación de electrodos semiconductores de óxido de estaño, mediante formación de "islotos" de platino y óxido de rutenio, para utilizarlos como electrodos electrocatalíticos en la descomposición del agua ⁽⁴⁵⁾.

Aplicaciones Analíticas:

Para analizar diferentes especies, se puede utilizar un electrodo modificado capaz de hacer una adsorción selectiva a partir de una solución. Por ejemplo, Oyama y Anson ⁽⁴⁶⁾, reportan que un electrodo de grafito modificado con una capa polimérica de poli(4-vinilpiridina) sirve para extraer complejos metálicos [por ejemplo Ru(II)(EDTA)] de una solución que contenga apenas 5×10^{-9} M., y posteriormente la sustancia puede ser caracterizada por técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica ⁽²⁰⁾.

Felículas poliméricas no electroactivas pueden convertir un electrodo en un sustrato selectivo ya que permitirán únicamente el paso a ciertas especies para alcanzar la superficie del electrodo. Por ejemplo, membranas gruesas de polietileno colocadas sobre electrodos de oro bloquearán el paso a grandes moléculas (proteínas) pero permitirán pasar al oxígeno. Estos sistemas se utilizan para determinar la concentración de oxígeno en la sangre. Puede verse que hay mucho futuro en el diseño de nuevos electrodos selectivos.

Aplicaciones específicas para electrodos semiconductores. -

Las técnicas de modificación superficial son muy útiles en la prevención de la fotocorrosión de los electrodos semiconductores utilizados para procesos de conversión de energía en celdas fotoelectroquímicas. Por ejemplo, un electrodo de silicio en una solución acuosa no es de interés debido a la rápida formación de

una capa de óxido aislante en cuanto es sumergido el material. Al modificarse el sustrato con una película conductiva de polipirrol que controla la penetración de la solución sin impedir la transferencia de carga, el comportamiento es mucho más estable. La modificación de electrodos semiconductores también puede aumentar la eficiencia de conversión mediante la adsorción de sustancias sensibilizadoras (como ftalocianinas) o catalizadores.

Otros Dispositivos.-

En numerosas aplicaciones resulta útil que los electrodos cambien de color o emitan luz al ser sometidos a un campo eléctrico. Este fenómeno, denominado electrocromismo, se presenta en muchos electrodos modificados con polímeros (47).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 BASES TEÓRICAS. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y MATERIALES UTILIZADOS.

En el capítulo anterior se presentaron los aspectos generales de la modificación de electrodos, sin embargo, cada sistema investigado en el presente trabajo, tiene características particulares que serán tratadas a continuación. Por considerarlo más conveniente, se presentan para cada caso las bases teóricas específicas y se detallan los materiales utilizados y las condiciones experimentales.

En el siguiente capítulo se expondrán los resultados experimentales obtenidos y éstos se discutirán dentro del marco de las teorías establecidas.

3.1.1. Electrodos metálicos modificados con colorantes (semiconductores orgánicos). Ftalocianinas en platino, grafito y SnO_2 .

Un sistema metal/semiconductor/electrolito proporciona una gran cantidad de variables por estudiar. En este trabajo, se eligió a las ftalocianinas como elementos modificadores por diversas razones. Una de ellas es que estos compuestos pueden sublimarse a bajas presiones y obtenerse así películas delgadas (50 a 1500 Å) fuertemente adheridas a los sustratos seleccionados. Además, las ftalocianinas son muy estables, y la sustitución del ión metálico central da lugar a una gran variedad de compuestos que absorben fuertemente la radiación solar y suelen tener propiedades semiconductoras⁽²¹⁾.

Las ftalocianinas fueron sintetizadas por el Dr. Lever⁽²⁴⁾ o proporcionadas por Eastman Kodak. Se experimentó con

compuestos cuyo ión metálico central era: Pt, Co, Cu, Zn, Ag, Mg, Mn, Ni, o Fe. También se estudió la ftalocianina no sustituida ($C_{29}H_{18}N_8$) y compuestos con más de un elemento central como en el caso de $TiOFT$ y $AlClFT$.

Los electrodos de platino fueron previamente pulidos a espejo mientras que los de grafito vítreo⁽⁴⁸⁾ y óxido de estaño se limpiaron por técnicas tradicionales⁽⁴⁹⁾. Cabe mencionar que el SnO no es un metal pero su conductividad es suficientemente grande como para considerarlo dentro del mismo tipo de electrodos. Las muestras que se van a recubrir se colocan en la parte superior del evaporador, a unos 15 cm. del crisol donde se coloca la ftalocianina en polvo; la sustancia se calienta directamente con una resistencia de tungsteno. Todo el sistema queda dentro de una campana de vidrio que permite trabajar a bajas presiones (vacío del orden de 10^{-6} torr).

El espesor de la película depositada es función de la temperatura y el tiempo de exposición del sustrato. A falta de un instrumento de medición directa de grosor, se realizaron depósitos simultáneos en los electrodos-sustrato y en portaobjetos de vidrio y se determinó en estos últimos el espesor por mediciones de absorción realizadas con un espectrofotómetro Cary 14.

Se utilizó una celda convencional para tres electrodos con una capacidad de aprox. 25 ml., ventana de cuarzo para permitir la iluminación del electrodo y conexión para deaersar la solución mediante el paso de una corriente de N_2 . El electrolito soporte fue Na_2SO_4 0.5 M con solución amortiguadora de fosfato (KH_2PO_4/K_2HPO_4) para fijar el pH en 6.9. Las propiedades electro y fotoelectroquímicas de los electrodos modificados se determinaron por técnicas de voltametría cíclica. El equipo utilizado fue un conjunto PAR

(Princeton Applied Research): potencióstato Mod. 173 , programador universal Mod. 175 y convertidor corriente-potencial Mod. 176. Las gráficas son trazadas por un registrador X-Y Houston Instruments 2000. Los experimentos con iluminación así como las determinaciones de capacitancia requieren además de un amplificador lock-in PAR HR-8 o similar. Las fuentes de luz fueron una lámpara de Xenon de 450 W (Oriel) , de Xenon de 150 W (Oriel), láser He-Ne (Spectra Physics 132 o 159-1) o monocromador (Instruments S.A. Inc. Mod. H10).

Se ha reportado⁽²³⁾ que el método de sublimación empleado puede determinar la formación de diversas fases en la película. Este hecho no ha podido ser corroborado en este trabajo en virtud de que siempre se utilizaron las mismas condiciones de depósito: una presión de aprox. 10^{-6} torr. y temperaturas entre 400 y 470°C.

3.1.2. Electrodos semiconductores mono y policristalinos modificados con colorantes. Silicio estabilizado, ZnO y TiO₂ sensibilizados con ftalocianinas.

La modificación de un electrodo semiconductor se hace, generalmente , ya sea para incrementar la eficiencia de conversión de energía o aumentar el tiempo de vida útil del material evitando procesos de corrosión y/o fotocorrosión⁽²⁶⁾. Se ha establecido⁽²⁷⁾ que los semiconductores tipo n tienen una tendencia a presentar descomposición anódica, efecto que trata de evitarse mediante soluciones electrolíticas adecuadas. Por ejemplo, Wrighton⁽²⁸⁾ ha reportado la estabilización del CdS con soluciones de sulfuro/polisulfuro.

En procesos anódicos en semiconductores, cuando se aplica al material un potencial que favorezca la migración de huecos hacia la superficie, el potencial aplicado influye poco en el mecanismo de reacción. La reacción principal dependerá de la energía de la banda de valencia, los niveles energéticos asociados con las posibles reacciones y la solubilidad del catión y del anión del semiconductor. En general, podemos distinguir 3 casos de reacciones vía huecos:

- 1) cuando los iones del semiconductor son oxidados por los huecos y dan lugar a especies solubles de tal forma que se presenta la disolución del material.
- 2) cuando los iones del semiconductor son insolubles y se puede formar una nueva fase, probablemente un óxido cuando la solución es acuosa.
- 3) cuando termodinámicamente la reacción favorecida es la de los huecos con alguna o algunas de las especies en solución y el semiconductor no se afecta. Este es el caso que mencionábamos en el sistema CdS/sulfuro-polisulfuro.

Es posible que las tres reacciones puedan estar presentes pero generalmente hay una reacción dominante, lo que muchas veces depende de la naturaleza del electrolito.

En este trabajo se ha utilizado TiO_2 y ZnO , ya que su ancho de banda prohibida es relativamente grande (aprox 3.2 eV) y esto favorece la estabilidad frente a la fotocorrosión. Estos materiales son ejemplos de reacciones del tipo $\text{O}^{(2)}$. Sin embargo, la magnitud de la banda prohibida ocasiona una pobre absorción de energía solar en el rango visible y por tanto una baja conversión de energía luminosa a energía eléctrica. Una alternativa interesante es modificar el electrodo mediante una

película delgada de colorante que funcione como captadora de fotones y "disminuya" aparentemente el ancho de la banda prohibida. Se procura que los niveles de energía del colorante se sitúen dentro de la banda prohibida del sustrato semiconductor⁽³⁰⁾. De esta manera, la formación del par electrón-hueco no tiene que realizarse a nivel de banda de valencia sino que el electrón puede ser suministrado por el estado excitado del colorante. A esta técnica se le denomina "sensibilización por colorante".

El caso del silicio es diferente ya que este material tiene un ancho de banda prohibida relativamente pequeño y su eficiencia de conversión es adecuada. Sin embargo, este material tan utilizado en celdas solares de estado sólido, no puede ser empleado en celdas fotoelectroquímicas debido a su rápida oxidación al ser sometido a un potencial en presencia de solución acuosa, (reacción del tipo 2). Por ejemplo, se ha reportado⁽³⁰⁾ que un monocristal de n-Si puede estabilizarse recubriéndolo con películas delgadas de ftalocianinas, en condiciones de baja irradiación. Para estabilizar el electrodo de n-Si, hay que remover rápidamente los huecos fotogenerados de la superficie del semiconductor y evitar que el agua alcance el sustrato de silicio donde la fotooxidación se puede llevar a cabo. Las ftalocianinas son potencialmente útiles debido a sus propiedades hidrofóbicas y semiconductoras. Los materiales utilizados en esta parte del trabajo han sido, principalmente:

ftalocianina libre de ion metálico central (H_2Ft),
 ftalocianina de cobre ($CuFt$) y ftalocianina de zinc ($ZnFt$).
 Es importante remarcar que los electrodos, una vez cubiertos con la película de colorante, fueron mantenidos en condiciones

de vacío. Esto se debe a que se han observado fenómenos de envejecimiento en las películas depositadas⁽³¹⁾, esto es, que el contacto con el aire atmosférico, ocasiona cambios drásticos en el comportamiento fotoelectroquímico de la ftalocianina. De hecho, existe la hipótesis de que el oxígeno incorporado en la película de colorante es responsable parcialmente del comportamiento semiconductor⁽⁵¹⁾.

La fuente de luz utilizada es una lámpara de Xenón de 450 W (Oriental Corp.) filtrada con un filtro de agua de 10 cm. y filtros de corte de 600 u 600 nm. El equipo electroquímico es el mismo señalado en la sección anterior.

Los materiales semiconductores también pueden afectarse por descomposición catódica, pero este fenómeno ha sido menos estudiado. Por ejemplo, algunos autores⁽³²⁾ han establecido que el ZnO puede ser reducido por un flujo de electrones hacia la superficie. En las figuras 3.1, 3.2, y la tabla 3.1, se presentan algunos datos interesantes respecto a las energías de descomposición.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos para los casos mencionados anteriormente.

Las técnicas y condiciones experimentales son iguales a las reportadas en la sección 3.1.1.

3.1.3. Electrodo semiconductores policristalinos modificados con películas delgadas metálicas. Aplicación por sputtering⁽³³⁾.

Se utilizaron electrodos policristalinos sinterizados de ZnO a los cuales se colocó un contacto posterior de oro, utilizando una pasta del mismo metal. La unión se recubre con epoxi y posteriormente con silicón hasta dejar un área libre de

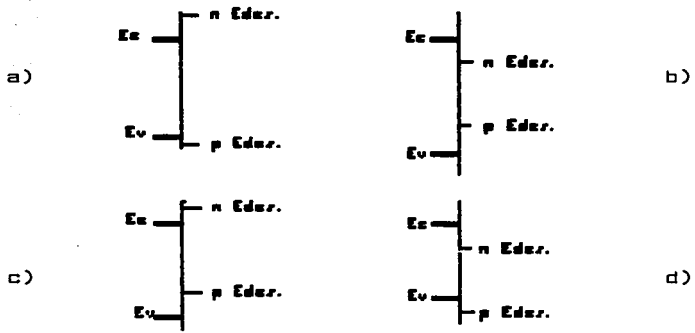
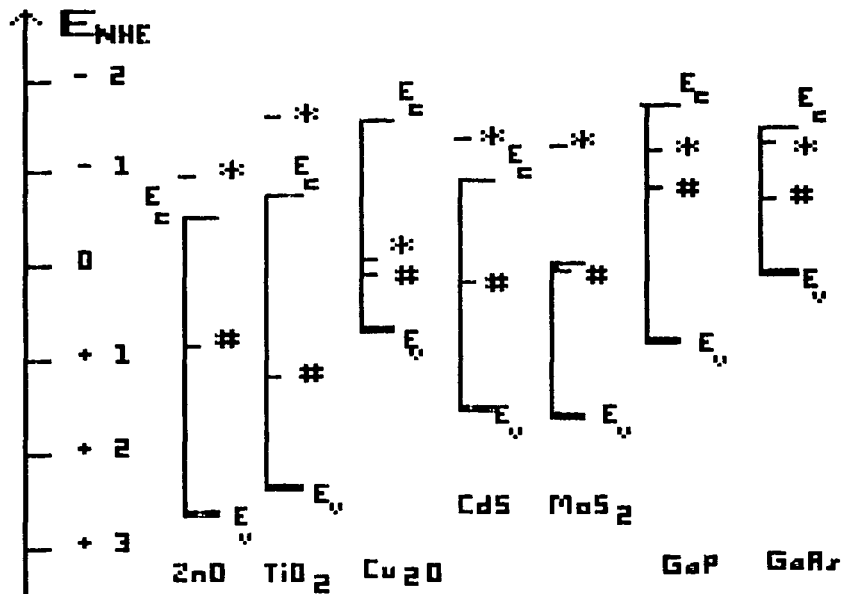


FIGURA 3.1 POSICIONES RELATIVAS POSIBLES DEL NIVEL DE ENERGIA DE DESCOMPOSICION (E_{des}) RESPECTO A LOS LIMITES DE LA BANDA DE VALENCIA (E_v) Y DE LA BANDA DE CONDUCCION (E_c).

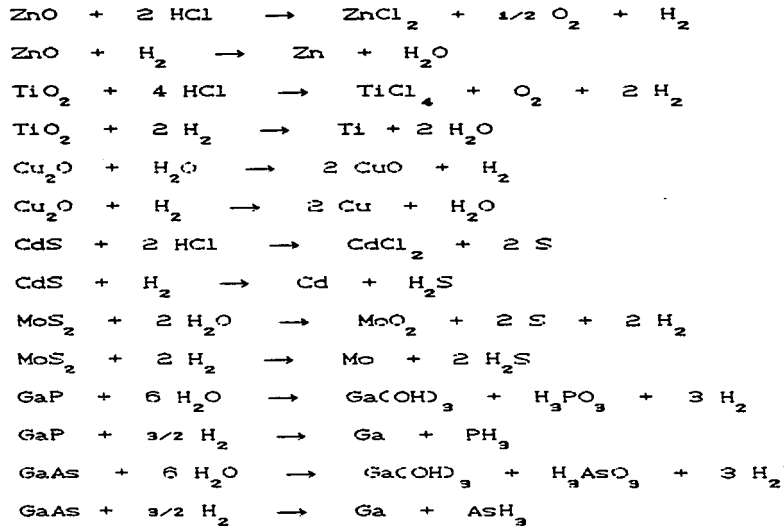
- a) El semiconductor es relativamente estable.
- b) El semiconductor es inestable tanto para electrones como para huecos que lleguen a la superficie.
- c) El semiconductor es inestable ante huecos que lleguen a la superficie.
- d) El semiconductor es inestable ante electrones que lleguen a la superficie.



* NIVEL DE DESCOMPOSICION POR ELECTRONES
 # NIVEL DE DESCOMPOSICION POR HUECOS

FIGURA 3.2 NIVELES DE ENERGIA DE DESCOMPOSICION PARA DIVERSOS SEMICONDUCTORES

TABLA 3.1 REACCIONES CONSIDERADAS PARA EL CALCULO DE NIVELES DE ENERGIA DE DESCOMPOSICION INDICADOS EN LA FIGURA 3.2



aproximadamente 1 cm^2 . El sinterizado se realizó a 1050°C durante 1 hora con lo que se obtiene hasta un 95% de sinterización.

Utilizando un diagrama proporcionado por los fabricantes del equipo de sputtering (Baltzers SCD 020), se puede estimar el grosor de la película de oro depositada si se conoce el tiempo de irradiación, el campo eléctrico y la distancia entre la muestra y la tarjeta de oro. De esta manera se calcularon espesores de 420, 900 y 1350 \AA . El equipo para realizar el estudio electroquímico es el mismo que se detalló en la sección 3.1.1.

3.1.4. Electrodos metálicos modificados con polipirrol, sistemas polipirrol/arcilla y arcillas.

En esta parte del trabajo se utilizaron electrodos de platino y de carbono vítreo. Se estudió la modificación con tres tipos de recubrimientos:

- Tipo A) películas de arcilla obtenidas a partir de una solución coloidal de montmorillonita ácida (H^+ -Mont.). En general, se utilizó la técnica de secado de gota o depósito por rotación (spin coating).
- Tipo B) películas codepositadas de montmorillonita ácida y polipirrol a partir de soluciones acuosas de H^+ -Mont. y pirrol. La acidez de la montmorillonita permite, en condiciones adecuadas, tener soluciones acuosas estables con concentraciones de hasta 30 mM de pirrol.
- Tipo C) películas de polipirrol/arcilla obtenidas por polimerización electroquímica, utilizando una solución de pirrol en acetonitrilo y electrodos previamente recubiertos con una película de arcilla (modificación Tipo A.).

Las soluciones coloidales de montmorillonita ácida se prepararon de la siguiente manera (34):

Se utiliza como materia prima una montmorillonita de calcio con una capacidad de intercambio catiónico de 84 meq/100 g. 10 g de esta arcilla se añaden a 200 ml de una solución 0.05 M de ácido clorhídrico y se agita con agitador magnético durante 12 horas. La suspensión resultante se centrifuga a 4000 rpm por espacio de 1 hora. Se desecha el líquido superior y se agregan otros 200 ml de solución fresca de HCl 0.05 M. Este procedimiento se repite seis veces; posteriormente, para remover el exceso de HCl, se repite el proceso pero agregando sólo agua destilada. Se obtiene un líquido opalescente, el cual se decanta y se guarda. Este coloide tiene una concentración de 2.6 g/l y es estable frente a la floculación por varias semanas.

El ferricianuro de potasio (Matheson, Coleman & Bell) y el hexaminrutenio (III) (99%, Aldrich) se utilizaron en grado reactivo, sin purificación posterior. El dicloruro de metilviológeno (dicloruro de N,N'-dimetil-4,4'-bipiridinio) (Sigma), se recrystalizó de metanol/acetona. El pirrol (Alfa) se purificó por destilación en atmósfera de nitrógeno agregando CaH_2 . El tetra-n-butilamonio tetrafluoroborato (TBABF₄) (Southwestern Analytical Chemicals) se recrystalizó de metanol. En todos los casos, se utilizó agua destilada obtenida con un filtro Millipore.

4.- RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ElectrodoS metálicos modificados con colorantes (semiconductores orgánicos). Ftalocianinas en platino, grafito y SnO_2 .

Se determinaron las propiedades semiconductoras de 12 compuestos: ftalocianina no sustituida ($\text{C}_{48}\text{H}_{18}\text{N}_6$)[Ft], los derivados metálicos de Pt, Co, Cu, Zn, Ag, Mg, Mn, Ni, Fe, así como derivados con más de un átomo central sustituido, TiOFt y AlClFt . Se presentan primero los resultados obtenidos en la caracterización fotoelectroquímica de electrodos de platino, recubiertos con las 4 variedades de ftalocianinas que se investigaron más ampliamente:

- ftalocianina libre de ion metálico central (H_2Ft)
- ftalocianina de magnesio (MgFt)
- ftalocianina de cobre (CuFt) y
- ftalocianina de cobalto.

Los cuatro compuestos investigados presentan características de semiconductor tipo p. Esto se deduce de que favorecen las reacciones anódicas en condiciones de obscuridad y, bajo iluminación, actúan como fotocátodos. El comportamiento en detalle de cada compuesto es el siguiente:

a) Ftalocianina de cobre (II).-

Cuando la solución es únicamente el electrolito soporte, se ilumina el electrodo de Pt, recubierto con una película de aprox. 100 \AA de CuFt y se realiza un barrido de potencial de valores positivos (+0.8 V vs. electrodo de calomel saturado (ECS)) hacia valores negativos, observándose en el voltamograma (ver fig. 4.1 a) un pico de fotoreducción a un potencial de +0.22 V, similar a los que caracterizan procesos de adsorción en

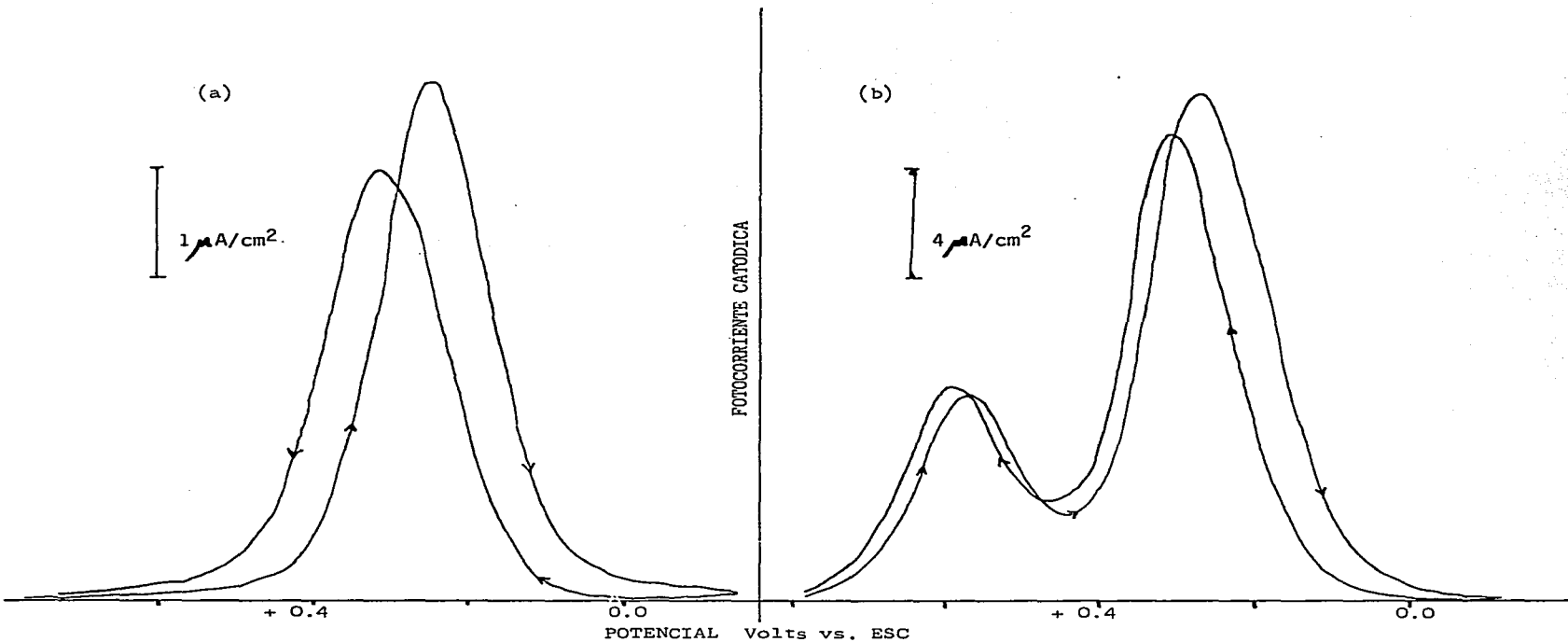


FIGURA 4.1. - VOLTAMOGRAMAS BAJO CONDICIONES DE ILUMINACION PARA ELECTRODOS DE PLATINO RECUBIERTOS CON UNA PELICULA DE FTALOCIANINA DE COBRE. (a) Espesor de la película: 100 Å , (b) Espesor de la película: 500 Å .

el electrodo. Al completarse el ciclo, no se observan reacciones de oxidación y, por el contrario, aparece nuevamente un pico de fotoreducción, si bien de menor magnitud y desplazado el potencial de pico (E_p) hacia valores más positivos (+ 0.3 V). Nótese que los potenciales positivos se representan a la izquierda así como que la corriente catódica se toma convencionalmente como positiva.

Es muy notable el efecto del espesor de la película. Cuando éste es mayor de 350 Å, aparecen dos picos de fotoreducción con sus correspondientes picos, también catódicos, al completarse el ciclo. Este fenómeno no se detectó para ningún otro de los compuestos estudiados. En la figura 4.1 b) se muestra el voltamograma para un electrodo de platino recubierto con una película de aprox. 500 Å de CuPt. Al realizar el barrido de valores positivos a negativos, un primer pico aparece a unos + 0.58 V y un segundo pico, de mayor intensidad (i_p), cerca de + 0.28 V. La posición relativa de los picos entre sí, al igual que sus i_p , son prácticamente independientes de la velocidad de barrido.

Respecto a los picos catódicos que se obtienen al completar el ciclo, siempre aparecen a valores más positivos, siendo la separación entre picos directamente proporcional a la velocidad de barrido. En las figuras 4.1 a) y 4.1 b) la velocidad de barrido es de 20 mV/s.

Ambos procesos parecen ser competitivos: si antes de iniciar el barrido de potencial se mantiene el electrodo a un potencial de + 0.8 V, durante unos 2 minutos, se observa un incremento del segundo pico (el ubicado a + 0.28 V) y un decremento del primero. Si se mantiene el potencial a un valor negativo (- 0.2 V), el efecto es precisamente el contrario. Después de presentar el comportamiento de los otros compuestos, se

presenta un modelo para describir los resultados obtenidos con base en niveles de energía intermedios, asociados a estados superficiales en la banda prohibida del colorante.

b) Ftalocianina libre de ión metálico (H_2Ft).-

La fotorespuesta de un electrodo de Pt recubierto con una película delgada de este colorante, bajo las mismas condiciones experimentales, resulta similar a la del Pt recubierto con $CuFt$, con la salvedad de que la magnitud de fotocorriente es un orden de magnitud menor (para espesores equivalentes) y el potencial de pico catódico se ubica en aprox. + 0.38 V vs. ECS.

c) Ftalocianina de magnesio ($MgFt$).-

Este compuesto es de particular interés por su similitud estructural con la molécula de clorofila. Las magnitudes de fotocorriente obtenidas son similares a las de H_2Ft , sin embargo los picos son mucho más anchos. Existen problemas de estabilidad con los barridos sucesivos de potencial ya que E_p fluctúa entre + 0.03 V y - 0.05 V vs. ECS.

d) Ftalocianina de cobalto ($CoFt$).-

La magnitud de fotocorriente obtenida en electrodos modificados con este compuesto es de 1/20 comparada con los otros compuestos. En forma aproximada se puede ubicar un pico de fotocorriente catódica en + 0.18 V vs. ECS.

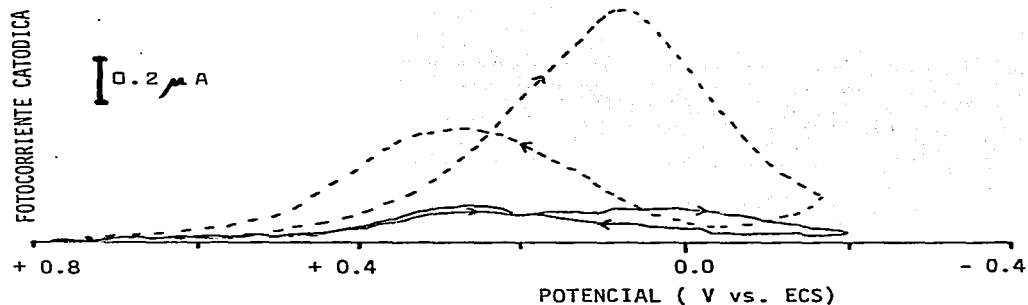
Los electrodos modificados con $PtFt$ y $ZnFt$ presentan un comportamiento similar a los de $CuFt$. Por otra parte, los compuestos de Fe, Ni y Ag presentan una respuesta semejante a la del derivado de cobalto.

A diferencia de los compuestos mencionados anteriormente, la MnF_2 y la $AlClF_2$ presentan comportamiento de semiconductor tipo n. Sin embargo, los picos son poco definidos. En el caso de la $TiOF_2$, las magnitudes de fotocorriente son pequeñas y podemos considerar que esta película presenta fotoconductividad pero no un comportamiento definido como material semiconductor.

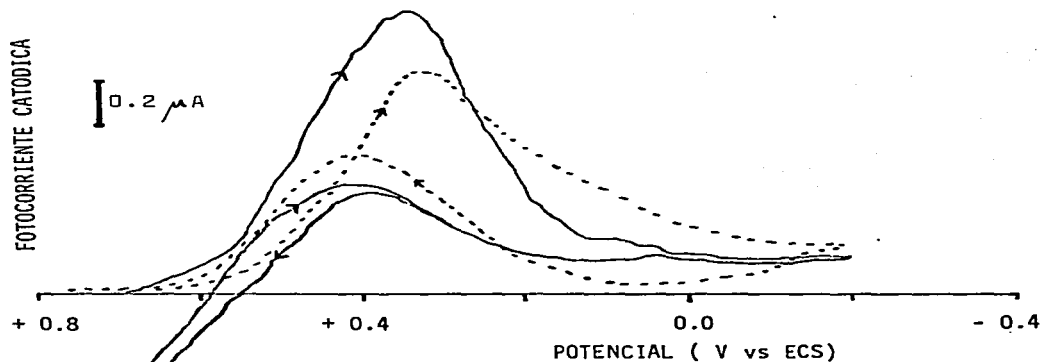
Estabilidad de las películas de ftalocianina.-

Todas las películas son estables en un intervalo de potencial de + 1.0 a - 0.5 V vs. ECS. Esto quiere decir que la película no se desprende, ni sufre una alteración de tipo químico; sin embargo, la respuesta electroquímica de la película depende drásticamente de su "historia". Esto es, del tiempo que ha estado expuesta a la atmósfera, de los ciclos de potencial a que haya sido sometida, etc. Se considera que el oxígeno adsorbido es determinante en las propiedades semiconductoras⁽²⁹⁾ de las ftalocianinas. Los efectos del "envejecimiento" son diferentes en los distintos compuestos y no es posible establecer un patrón general de cambio; por ejemplo, la corriente de pico de la película de PtF_2 aumenta entre 15 y 20 % respecto a la del electrodo "fresco", después de 24 horas en contacto con la atmósfera ambiental. Por el contrario, en el caso de MgF_2 , la conductividad - estimada de la curva $i-v$ - se reduce en dos órdenes de magnitud si se estudia el sistema después de 72 horas de estar expuesto al aire (Ver Figura 4.2).

En el caso de CuF_2 , se considera que al formarse la película por sublimación se pueden obtener dos variantes cristalográficas: α , de estructura tetragonal y β , de estructura similar al cristal de antraceno. Harrison y Ludewig^(31a) han determinado que estas fases tienen diferente capacidad de absorción de oxígeno. En este trabajo, las



- a) Platino/ MgFt (----) electrodo fresco.
 b) Platino/ MgFt (—) después de 72 horas en contacto con la atmósfera.



- c) Platino/ PtFt (----) electrodo fresco.
 d) Platino/ PtFt (—) después de 24 horas en contacto con la atmósfera.

FIGURA 4.2 EFECTOS DE "ENVEJECIMIENTO" EN ELECTRODOS DE PLATINO MODIFICADOS CON FTALOCIANINAS.

películas obtenidas son de tipo α (Figura 4.3). No se tiene conocimiento de ningún método que permita corroborar directamente la presencia de oxígeno adsorbido en las películas de ftalocianina.

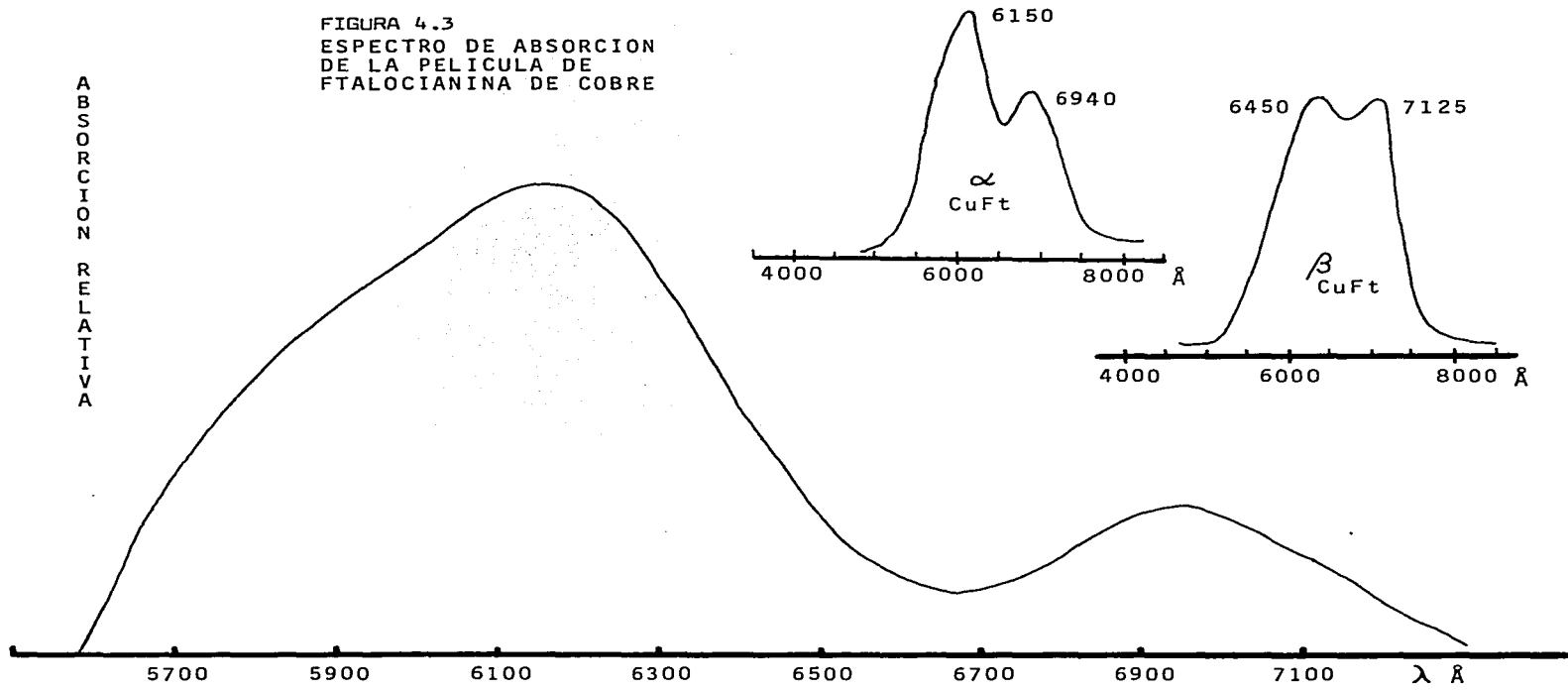
En general, estos electrodos pueden ser "supersensibilizados", esto es, se puede incrementar la magnitud de la fotocorriente hasta en dos órdenes de magnitud, si se agrega a la solución electrolítica que contiene en principio sólo electrolito soporte, un par redox adecuado. Por ejemplo, el par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-4-}$, aún en concentraciones relativamente bajas (0.02 M), incrementa la i_p en 2 órdenes de magnitud, en las ftalocianinas de cobre, zinc y níquel sustituida. Esto se debe a que además de la fotoreducción de la propia ftalocianina se tiene ahora la posibilidad de fotoreducir al ión ferricianuro. A medida que se aumenta la concentración de par redox, se incrementa la magnitud de la fotocorriente hasta alcanzar un valor límite de saturación. Un resultado interesante es que al agregar el par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-4-}$, a la solución electrolítica, cuando se está trabajando con el electrodo de platino modificado con una película de 500 Å de CuFt , (Fig. 4.1.b), el pico de fotoreducción situado a potencial más positivo desaparece mientras que el segundo pico aumenta considerablemente y la fotocorriente alcanza un valor límite característico de un control difusional. Se ha tratado de explicar este comportamiento con base en un modelo de estados superficiales que se describe a continuación.

Modelo de niveles intermedios en la banda prohibida.-

El análisis de los resultados obtenidos con la CuFt (Fig. 4.1 a) y b)) nos ha llevado a plantear un modelo que involucra estados de energía superficiales dentro de la banda prohibida.

FIGURA 4.3
ESPECTRO DE ABSORCION
DE LA PELICULA DE
FTALOCIANINA DE COBRE

ABSORCION
RELATIVA



En el caso de la película de menor espesor (Fig. 4.1. a)), la forma de la curva se explica por el "llenado" de un nivel intermedio de energía: las bandas de conducción y de valencia se representan como líneas rectas ya que esta simplificación es válida en películas delgadas (Fig. 4.4). Dado que estas curvas se han obtenido en presencia de electrolito soporte únicamente, los picos de fotoreducción se atribuyen a procesos de la propia película de colorante, en este caso, la transferencia de electrones desde la banda de valencia a un estado superficial ubicado en la banda prohibida.

En el caso de la película de mayor espesor (Fig. 4.1 b)) se observan dos picos de fotoreducción y los correspondientes picos obtenidos al completar el ciclo; para explicar este comportamiento se postula un modelo con dos estados superficiales de diferente energía, en los cuales el proceso de transferencia electrónica puede llevarse a cabo con una cinética diferente. En la fig. 4.5 se muestra el esquema de este modelo que involucra dos niveles intermedios de energía: uno de alta energía (NISE) y otro de baja energía (NIBE). Las flechas I y II representan posibles excitaciones electrónicas: de la banda de valencia al NISE y del NIBE a la banda de conducción, considerando que algunos electrones pierden energía y pasan del NISE al NIBE. De acuerdo a la Fig. 4.1. b), la reducción desde la banda de conducción se asocia con el par de picos más pequeños (los que aparecen a un potencial más positivo) y la reducción desde el NISE con los picos que aparecen a un potencial de aproximadamente + 0.25 V. Cuando ambos niveles se llenan, las reacciones I y II ya no se pueden efectuar y la fotocorriente prácticamente desaparece. En presencia de un par redox (por ejemplo el par ferro/ferricianuro de potasio), se observó que los picos pequeños desaparecían y los grandes crecían (i_p aumenta un orden de magnitud para una concentración 0.025 M del par redox). En este caso, la fotocorriente no desaparece a

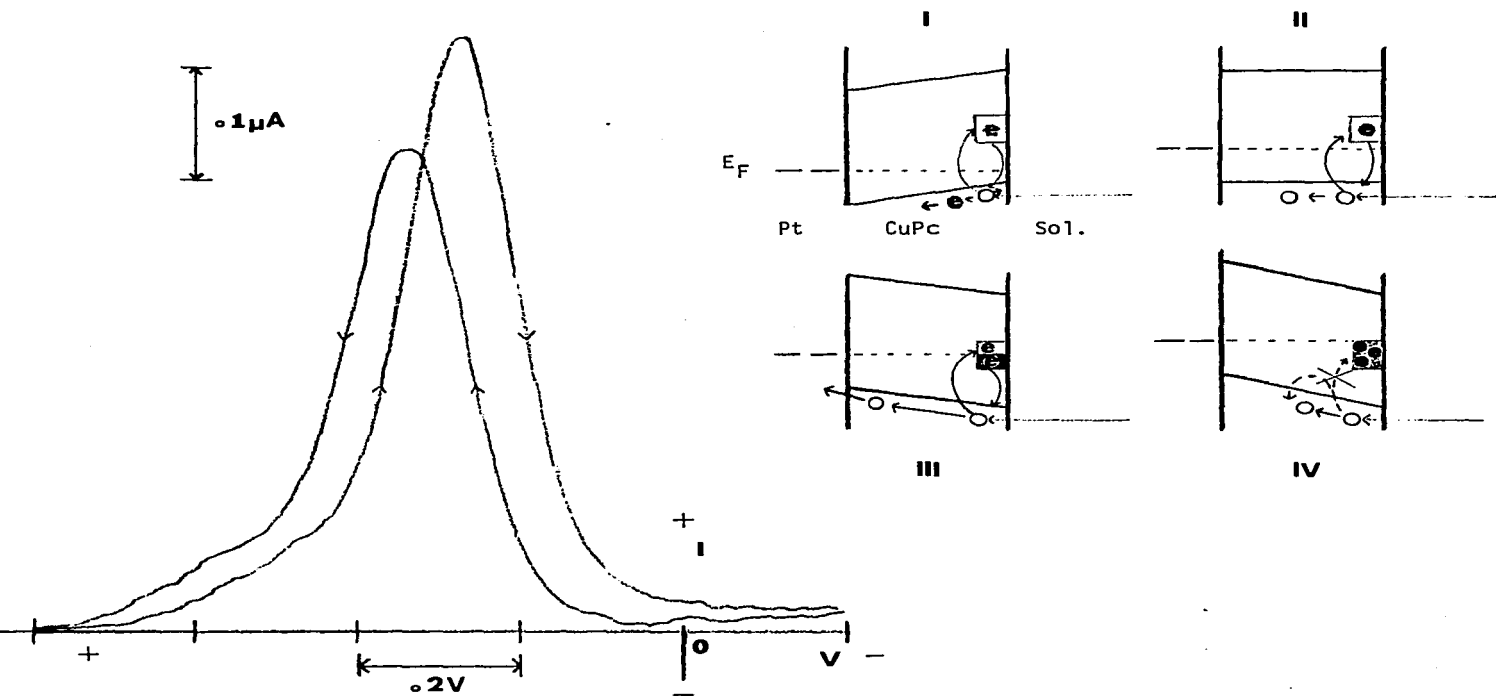


Figura 4.4 FOTOCORRIENTE EN Pt/CuPt Y MODELO APLICABLE AL SISTEMA.

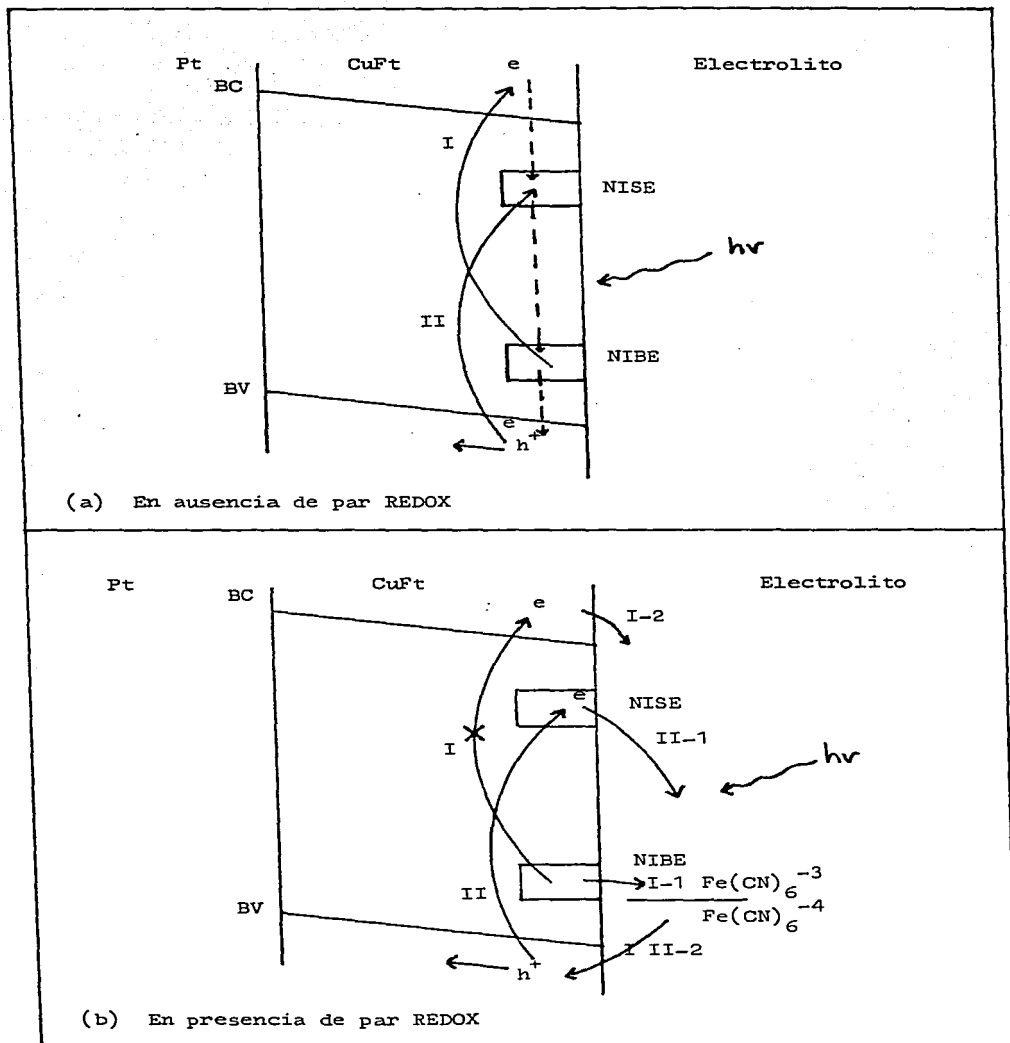


FIGURA 4.5 MODELO FENOMENOLOGICO PARA DESCRIBIR EL COMPORTAMIENTO FOTOELECTROQUIMICO DE LA FTALOCIANINA DE COBRE

potenciales negativos y se observa un control difusional. En la Fig. 4.5 b), se explica la desaparición del primer pico de reducción, considerándose que los electrones atrapados en el nivel NIBE reducirán al ión ferricianuro, (reacción I-1) y ya no se tendrá el proceso de excitación electrónica hacia la banda de conducción.

Además, la fotocorriente se mantiene ya que el nivel NISE no se satura dado que los electrones también pueden reducir al ión ferricianuro (reacción II-1), y el control es entonces difusional. Este modelo no ha sido suficientemente contrastado con otros resultados experimentales y por ello no ha sido incluido en las publicaciones de artículos. Un aspecto difícil de establecer es la relación entre la energía $h\nu$ que se utiliza para iluminar al electrodo y el ancho de la banda prohibida del colorante, ya que este último dato no se conoce con precisión.

Efecto del sustrato.-

Cuando los espesores de la película depositada son mayores de 500 Å, los resultados obtenidos son prácticamente independientes del sustrato utilizado. Para espesores menores, las ftalocianinas de comportamiento tipo p, depositadas sobre electrodos de grafito, generalmente presentan magnitudes de densidad de corriente y fotocorriente entre 10 y 20 % mayores que las depositadas sobre platino. Este resultado nos indica que para espesores relativamente pequeños, la película es porosa (o tal vez el recubrimiento no es perfecto), lo que permite que haya una reacción directa entre el sustrato y las especies en solución. Por otra parte, los electrodos modificados de SnO presentaron una respuesta muy semejante a la obtenida con los electrodos modificados de platino.

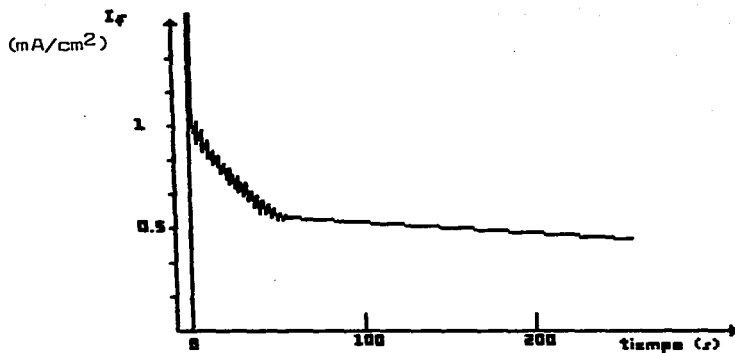


a) intensidad de iluminación : 72.5 mW/cm^2
 Potencial aplicado: + 0.2 V vs ECS

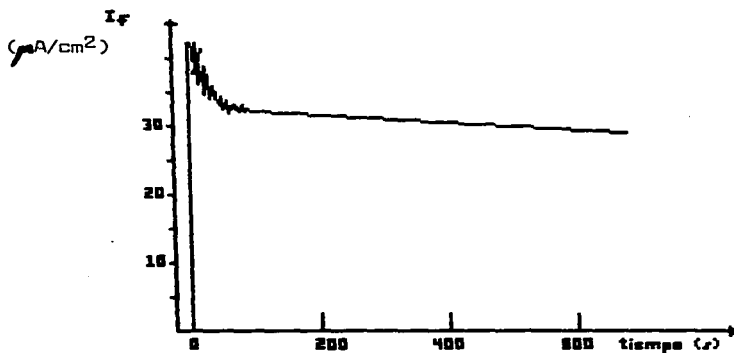


b) intensidad de iluminación : 0.3 mW/cm^2
 Potencial aplicado : + 0.1 V vs ECS

FIGURA 4.6. Gráficas de fotocorriente vs tiempo para un electrodo de n-Si recubierto con una película de 800 μ de CuFt . El electrolito es NaI (1M) + I_2 (10^{-3} M). Hay agitación.



a) Intensidad de iluminación : 114 mW/cm²
 Potencial aplicado : + 0.4 V vs ECS



b) Intensidad de iluminación : 0.72 mW/cm²
 Potencial aplicado : + 0.4 V vs ECS

FIGURA 4.7 GRAFICA DE FOTOCORRIENTE vs TIEMPO PARA EL ELECTRODO DE LA FIGURA 4.6. El electrolito es Na₂SO₄ (1M), K₄Fe(CN)₆ (0.7M), K₃Fe(CN)₆ (0.05M), con agitación continua.

4.2 Electroodos semiconductores mono y policristalinos modificados con colorantes, n-Si estabilizado, TiO_2 y/c ZnO sensibilizados con ftalocianinas.

A pesar de que el silicio tipo n es un material semiconductor muy utilizado, no puede emplearse en una celda fotoelectroquímica, ya que al ser iluminado en contacto con una solución acuosa forma rápidamente una capa aislante de óxido. Se han buscado diversos métodos para utilizar electrodos modificados de este material. Para estabilizar al electrodo de n-Si, los huecos fotogenerados deben ser alejados rápidamente de la superficie del semiconductor y debe evitarse que el agua haga contacto con el silicio. Para este propósito, las ftalocianinas tienen ventajas ya que además de tener propiedades semiconductoras, tienen un carácter hidrofóbico. En las figuras 4.6 y 4.7 se pueden apreciar los resultados obtenidos con electrodos de silicio monocristalino recubiertos con una película delgada de ftalocianina de cobre. En cada caso se ha utilizado un par redox diferente. En general, la presencia de un par redox es útil ya que puede evitar las reacciones de descomposición del electrodo.

En condiciones de baja intensidad de iluminación (Fig. 4.6 b), es evidente que la película de ftalocianina contribuye a la estabilidad del electrodo. Sin embargo se observa una lenta disminución en la fotocorriente, la cual podemos atribuir a una lenta penetración de la solución a través de la película. Cuando la intensidad de luz es mayor (Fig. 4.6. a) se observa que el proceso de fotocorrosión es mucho más lento que el que se observaría en un electrodo de n-Si sin recubrimiento, ya que la formación de la película de óxido haría que la fotocorriente desapareciera después del primer ciclo.

La velocidad de formación de la capa pasivante, depende de las especies presentes en la solución. Los mejores resultados se obtienen con la solución de yoduro, con la cual la fotocorriente disminuye sólo un 35% en 10 minutos. Las conclusiones no son fáciles de obtener ya que al igual que cuando se utilizan ftalocianinas para recubrir electrodos metálicos o semiconductores policristalinos, la respuesta electroquímica obtenida depende de otros parámetros como son: grosor de la película depositada, velocidad de agitación, historia previa del electrodo y fenómenos de envejecimiento.

En la figura 4.7 se observa que el par ferro-ferricianuro de potasio también es útil para estabilizar al electrodo, sin embargo, la intensidad de fotocorriente es bastante menor que en el caso de los yoduros. A pesar de que el movimiento de iones de gran tamaño a través de la película de ftalocianina debe ser lento, el análisis espectroscópico de una película de CuFt demuestra que hay penetración del yoduro.

El potencial de banda plana de los electrodos de n-Si utilizados en este trabajo, a pH 0 es -0.2 V vs. ECS. El potencial de inicio de fotocorriente de un electrodo de n-Si no modificado es -0.15 V vs ECS. Por lo tanto, el límite de la banda de valencia del n-Si es más positivo que el nivel ocupado de mayor energía de la ftalocianina, por lo que los huecos fotogenerados en el n-Si tienen la suficiente energía para oxidar (inyectar huecos) a la ftalocianina⁽⁵²⁾. Es claro que

estos resultados todavía no nos permiten pensar en que estamos cerca de obtener un electrodo de silicio, lo suficientemente estable como para considerar su empleo en una celda fotoelectroquímica. Sin embargo, considero que la investigación debe continuar ya que la gran variedad de compuestos orgánicos que podemos utilizar para formar películas delgadas protectoras está apenas empezando a ser estudiada.

En el caso de los electrodos policristalinos de ZnO y TiO_2 , sabemos que el propósito de recubrirlos no es el de protegerlos de la reacción de fotodescomposición, ya que su ancho de banda prohibida es relativamente grande sino, por este mismo motivo, se recubren para aumentar la eficiencia de conversión de energía luminosa a energía química o eléctrica. Para evitar la descomposición del colorante, se utiliza un electrolito que "supersensibilize" el electrodo. El objetivo es que la reducción u oxidación de la especie presente en el electrolito sea una reacción más favorecida que la reacción correspondiente para el colorante.

En nuestro caso, la fotorespuesta de un electrodo sinterizado de ZnO puede incrementarse hasta en dos órdenes de magnitud cuando se le aplica una película de ftalocianina de cobre o de zinc, ya sea por inmersión o por secado de gota. Resultados similares hemos encontrado para el caso de electrodos sinterizados de TiO_2 . Los resultados obtenidos son comparables a los reportados por H. Tsubomura⁽³⁶⁾. Dado que el colorante penetra lentamente al interior de la pastilla sinterizada, el electrodo retiene un cierto grado de sensibilización aun después de haber sido lavado. La porosidad de la pastilla se puede disminuir notablemente incrementando la presión y la temperatura de sinterizado.

4.3 Electrodos semiconductores policristalinos modificados con películas delgadas metálicas. Aplicación por sputtering.

Como se mencionó en la sección anterior, los semiconductores de tipo n tienen tendencia a descomponerse por reacción anódica, y se han propuesto varias alternativas para modificar la superficie del electrodo y evitar estas reacciones. Con este objetivo se llevó a cabo la depositación de películas delgadas de oro, en sustratos semiconductores como el ZnO y el TiO_2 , mediante la técnica de sputtering.

Si a la pastilla sinterizada de ZnO se aplica una película de oro relativamente gruesa (mayor de 300 \AA , según lo estimado por extrapolación de las gráficas proporcionadas por el fabricante), la respuesta electroquímica es semejante a la de un electrodo de oro pero obviamente, las magnitudes de corriente son mucho más bajas ya que - en realidad - es como tener dos electrodos en serie. La respuesta fotoelectroquímica prácticamente desaparece ya que la película metálica impide el paso de la luz. Los mejores resultados se han obtenido cuando se aplican películas delgadas con espesores relativamente pequeños (aprox. 100 \AA); estas películas reducen apreciablemente las reacciones de oxidación en oscuro y permiten el paso de la luz; ayudan a estabilizar la fotocorriente, si bien a valores menores que los obtenidos con el semiconductor sin recubrir. Las películas son estables en un intervalo de potencial de 0.0 a - 2.0 V vs. ECS.

De esta parte de la investigación no se presenta una discusión en detalle ya que por problemas experimentales aún no se tienen resultados concluyentes en los experimentos realizados con otros metales y otros semiconductores.

4.4 Electrodoos metálicos modificados con polipirrol, sistemas polipirrol/arcilla y arcillas.

4.4.1 Modificación con polipirrol

Se realizaron diversos experimentos para obtener una capa de polipirrol con buena adherencia al sustrato metálico. La metodología experimental, como en todos los casos descritos en esta unidad, considera iniciar siempre con el sistema más sencillo y, una vez bien establecido el comportamiento de este sistema, agregar una nueva variante. Por ejemplo, antes de estudiar la electropolimerización del pirrol, se verifica el funcionamiento correcto de todos los electrodos y la ausencia de reacciones secundarias al trabajarse con el solvente puro. Las gráficas así obtenidas constituyen el marco de referencia con el que podremos estudiar y analizar las reacciones de interés. En este caso, las voltametrías cíclicas de referencia, se realizaron utilizando únicamente acetonitrilo 99.7% puro con y sin TBABF₄⁻ (tetra-n-butilamonio tetrafluoroborato), 0.2 M, como electrolito soporte; electrodo de trabajo (WE) de plata, un contraelectrodo (CE) de platino y un electrodo de referencia (RE) de calomel, o con mejores resultados, un seudoelectrodo de referencia que es simplemente un alambre de plata (AgE). El potencial estándar de este electrodo de plata es aproximadamente + 0.35 V vs. Electrodo de calomel saturado (ECS).

Para la electropolimerización del pirrol, se puede aplicar un escalon de potencial (aproximadamente + 1.0 V vs AgE), o hacer un barrido de potencial entre + 1.2 y - 0.3 V vs AgE. Se eligió este segundo método ya que permite estimar la cinética de formación de la película de polipirrol. Con un orden de

magnitud de 10^3 mC de carga suministrada, se obtiene una película de polipirrol de color negro, aparentemente uniforme y bien adherida al sustrato (Pt o SnO_2). (Ver Fig. 4.7 bis). Para realizar determinaciones de la conductividad de la película de polipirrol, se obtuvieron películas más gruesas utilizando un sustrato de SnO_2 con un área de 2 cm^2 (1×2). Para la película 1 (P1) se mantuvo el potencial a $+ 1.25 \text{ V}$ vs AgE y se hizo pasar un total de carga de 650 mC. Para la película 2 (P2), se mantuvo el potencial a $+ 1.0 \text{ V}$ vs AgE y se hizo pasar un total de carga de 400 mC. Las películas son suficientemente gruesas como para poder ser desprendidas del sustrato y medir directamente su resistencia. Las determinaciones se hicieron únicamente a lo largo, esto es, entre los extremos separados 2 cm . Las películas se dividieron mecánicamente en dos secciones de aproximadamente 1 cm^2 (0.5×2) y se dejaron secar una hora; se obtuvieron los siguientes resultados:

Película	conductividad ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
F1 (sección a)	41.66
F1 (sección b)	28.57
F2 (sección a)	100.14
F2 (sección b)	87.21

Todos los valores quedan dentro del intervalo publicado por Diaz y colaboradores⁽³⁸⁾ que es de $10-100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A menor potencial, la película crece más lentamente y su apariencia es más uniforme; puede verse que la conductividad es también mayor. No se realizaron otros experimentos de obtención de polipirrol, ya que estas pruebas sólo se hicieron para contar con un marco de referencia que permitiera establecer comparaciones con los sistemas polipirrol/arcilla.

| 0.2 V |

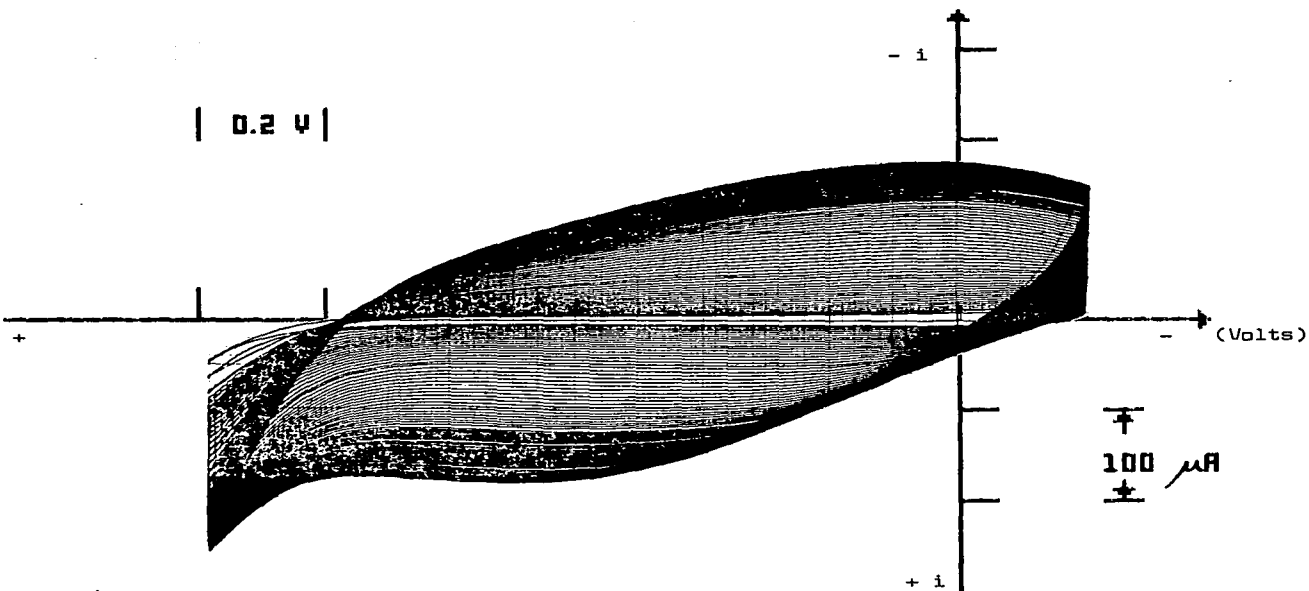


FIG. 4.7 bis. FORMACION DE LA PELICULA DE POLIPIRROL A PARTIR DE UNA SOLUCION DE PIRROL (0.0125M) EN ACETONITRILO, 0.1 M TBABF₄⁻, EN UN SUSTRATO DE SnO₂. CARGA TOTAL : 650 mC. v : 20 mV/s .

4.4.2 Modificación con arcilla.

Para modificar un electrodo con una película de arcilla, es de vital importancia contar con una suspensión coloidal estable de la arcilla. El método de preparación se describió en el capítulo 3. La primera suspensión estable se obtuvo para una concentración de 3.6 g/l de montmorillonita ácida; esta muestra tenía un pH inicial de 3.15 ; después de lavar en varias ocasiones con agua deionizada, se elevó el pH hasta 4.21. En esta suspensión (1.2 g/l), fue posible disolver una pequeña gota de pirrol; este hecho fue determinante para la realización de los estudios en sistemas combinados polipirrol/arcilla, que se describen en la sección siguiente.

Para efectos de clasificación, se denominan electrodos tipo A a los electrodos de Platino o Carbono vítreo recubiertos con una película de Montmorillonita ácida. Para la modificación con arcilla se utilizaron en primer lugar dos electrodos de disco de platino (DISK 1 y DISK 2), los cuales fueron previamente pulidos con alúmina, inmersos en HNO_3 caliente y pulidos nuevamente. Su comportamiento se verificó con distintos pares redox (Ver Fig. 4.8).

Para formar la película de arcilla sobre los electrodos, éstos se calientan con una secadora de pelo de alta potencia y se sumergen durante 2 o 3 segundos en la suspensión de montmorillonita. En la Fig. 4.9 se puede observar la respuesta electroquímica de estos electrodos modificados, en una solución de Na_2SO_4 (0.5M) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (0.005M). Como se puede observar, con aniones como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, no hay evidencia de una interacción específica entre la película de arcilla y la especie redox. Las películas presentan un comportamiento semejante pero no idéntico, lo que se atribuye a las diferencias naturales entre las películas, debidas al método simplificado de preparación de los electrodos.

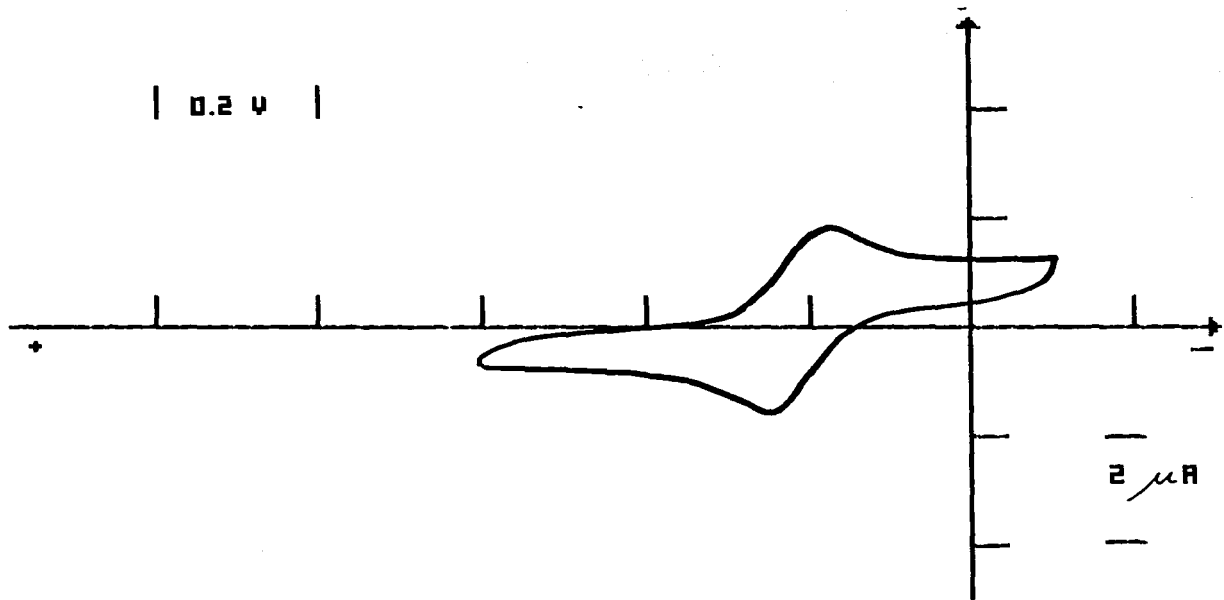


FIGURA 4.8 VOLTAMOGRAMA DEL ELECTRODO DE PLATINO (DISK 1), CON UNA SOLUCION DE Na_2SO_4 (0.5 M), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (0.001 M) - $v = 50 \text{ mV/s}$

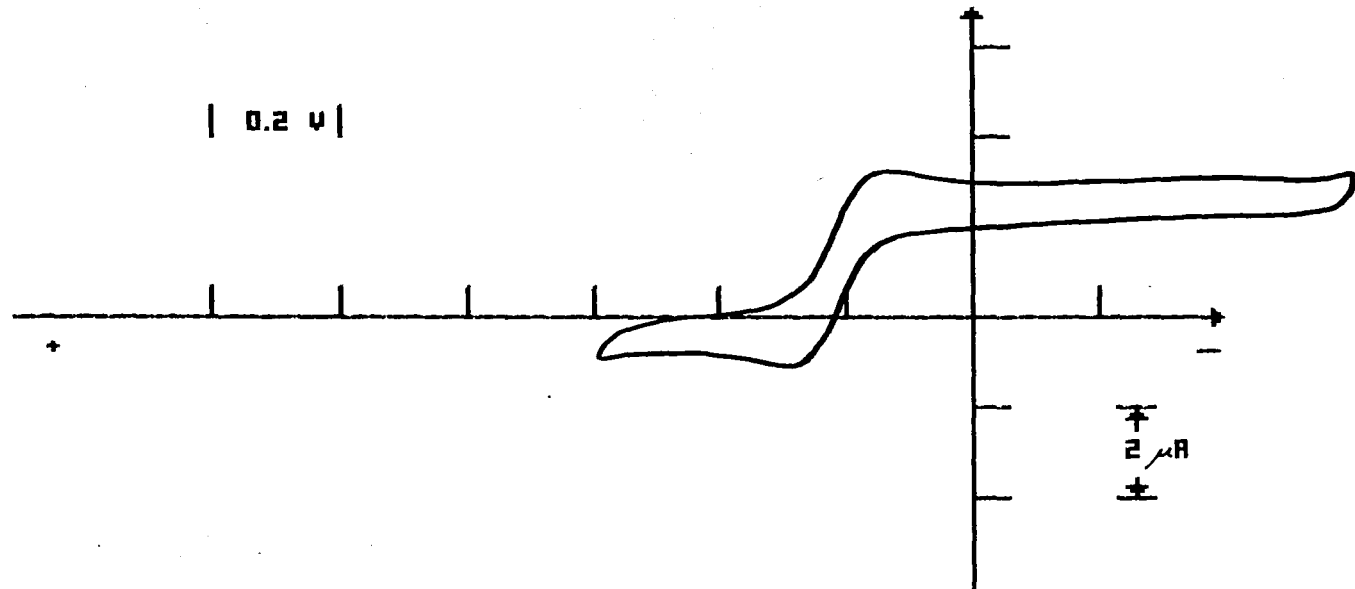


FIGURA 4.9 VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DISK 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA₃₋₄ DELGADA DE MONTMORILLONITA. LA SOLUCION ES Na₂SO₄ (0.5M), Fe(CN)₆^{3-/4-}. v = 50 mV/s.

Se observa además, principalmente en el DISK 1, que el control de la reacción ya no es difusional sino que se alcanza una corriente límite; esto se interpreta como el control debido a la difusión de las especies electroactivas, pero no en la solución, sino a través de la película de montmorillonita. No se considera que haya una interacción específica entre el anión y la arcilla, ya que los picos catódicos y anódicos se ubican en el mismo potencial que cuando el sustrato no ha sido modificado. En el caso del ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+3}$, la respuesta obtenida con el DISK 1 es característica de una reacción casi idealmente reversible, si bien alcanza a apreciarse un prepico a un potencial de -0.19 V vs ECS. (Ver Fig. 4.10). Este prepico no se observó con el DISK 2.

En el caso del par $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$, (DISK 1), se observa un prepico a -0.6 V vs. ECS, además del pico característico a -0.7 V vs. ECS. (Ver Figura 4.11). Al completarse el ciclo, se observa el correspondiente pico de oxidación, siendo la diferencia de potencial entre picos de menos de 20 mV. En la Fig. 4.12 se presentan voltamogramas con diferentes límites de potencial negativo con objeto de apreciar la influencia de la reducción normal del MV^{2+} en el pico de oxidación. Además, se presenta un voltamograma donde se aprecia que la agitación altera el pico normal de reducción pero no al prepico, lo que apoya la idea de que este pico se debe a la reducción de una especie adsorbida en la película de arcilla. Con objeto de corroborar el fenómeno de adsorción se determinó el comportamiento del prepico a diferentes velocidades de barrido. Se encontró que la corriente de pico (i_p) es proporcional a ν^n donde n varía de 0.5 a 1, en función del intervalo de velocidades de barrido que se utilice y de la naturaleza del sistema sustrato/película. Para velocidades entre 5 y 50 mV/s, n vale 1 como es

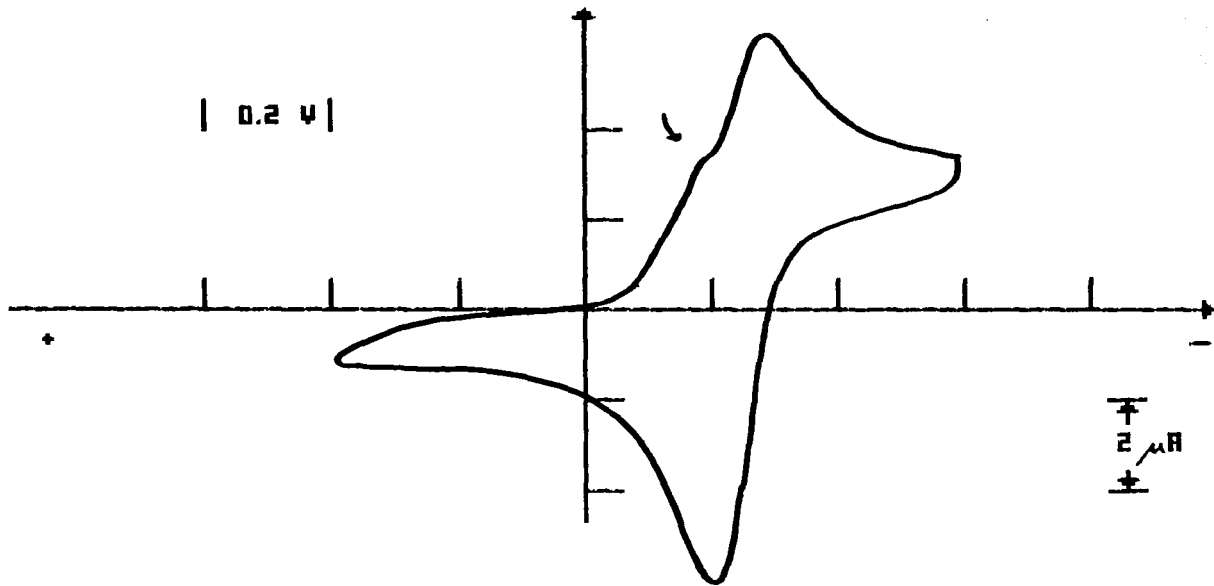


FIGURA 4.10 VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DISK 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA DELGADA DE MONTMORILLONITA.
 LA SOLUCION ES Na_2SO_4 (0.5M), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. $v = 50 \text{ mV/s}$

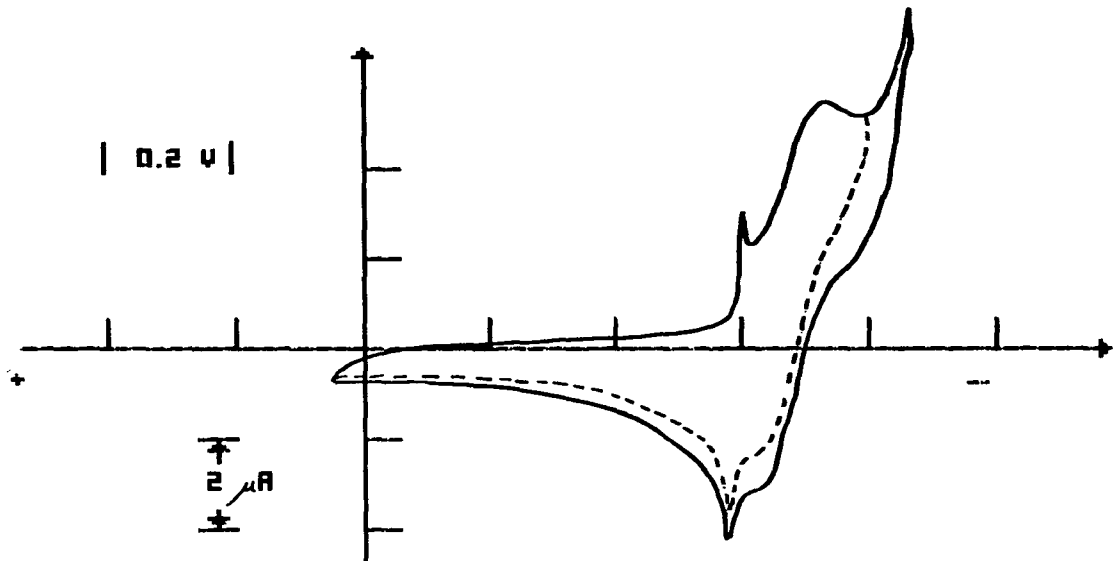
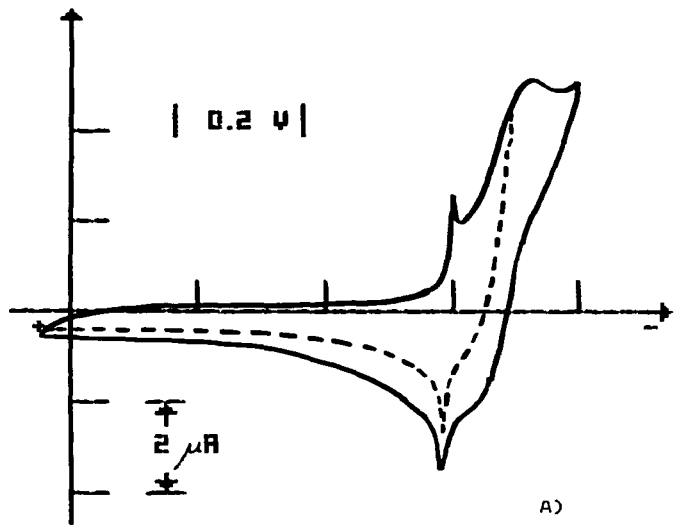
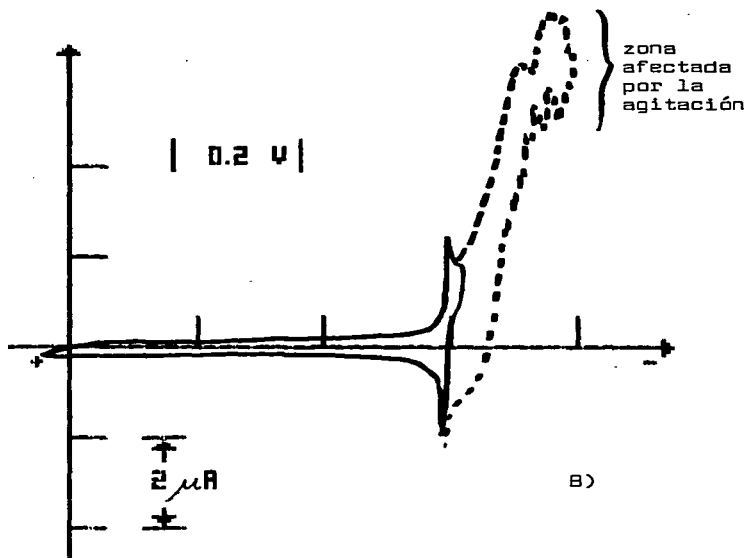


FIGURA 4.11

VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DISK 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA DELGADA DE MONTMORILLONITA.
 LA SOLUCION ES Na_2SO_4 (0.5M), MV^{2+} / MV . $v = 50 \text{ mV/s}$
 (0.005 M)



A)



B)

FIGURA 4.12

VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DISK 1 EN LAS MISMAS CONDICIONES DE LA FIGURA 4.11 SE PRESENTAN LOS RESULTADOS PARA DIFERENTES LIMITES DE POTENCIAL APLICADO. EN LA PARTE B SE INDICA QUE EL PRIMER PICO NO ES AFECTADO POR LA AGITACION.

característico para una especie adsorbida. Sin embargo, si se toman velocidades de barrido hasta 100 mV/s, la relación es para n igual 0.66, lo que se interpreta como un control combinado de transporte de masa en solución y reacción de especies adsorbidas (Ver Fig. 4.13). El valor de n también resultó diferente para los electrodos de carbón vítreo modificados con la película de arcilla, como se detalla a continuación.

Se trabajó con 2 electrodos de carbón vítreo (GCB 1 y GCB 2). Como tratamiento previo se pulen con alúmina, se sumergen dos o tres segundos en ácido nítrico y se lavan abundantemente con agua destilada. El comportamiento de estos electrodos se muestra en la Fig. 4.14. Se observa que la respuesta del carbón vítreo se asemeja a la del platino, con algunas excepciones como en el caso del par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-2}$ que es más reversible en el platino.

La modificación se puede realizar por cubrimiento "con giro"; esto es, haciendo rotar el electrodo (con el equipo de disco rotatorio), y dejando caer unas gotas de la suspensión coloidal de montmorillonita, de tal forma que la velocidad de giro ocasiona que el agua se separe y quede la película de arcilla adherida al sustrato; o simplemente colocando una gota de la suspensión y dejando que se seque por 24 horas. Es importante señalar que los resultados obtenidos posteriormente, indicaron que la estructura de la película - y por tanto su comportamiento - dependen en gran medida de dejar secar la suspensión en contacto con el aire, en atmósfera de nitrógeno o secando por congelamiento (freeze-drying). Pinnavaia⁽⁵³⁾ ha publicado que el método de secado de las capas floculadas de arcilla, tiene mucho más influencia que la adición de agentes estructurantes, en el tamaño promedio de poro de la película

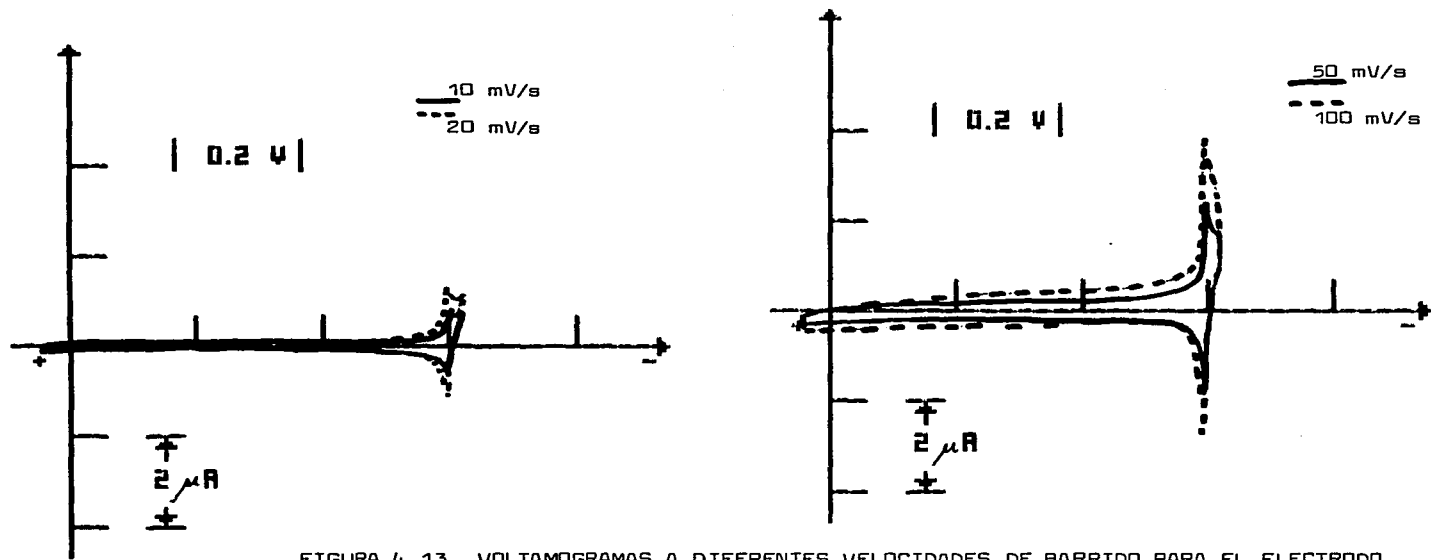


FIGURA 4.13 VOLTAMOGRAMAS A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO PARA EL ELECTRODO DISK 1 EN LAS MISMAS CONDICIONES DE LA FIGURA 4.11

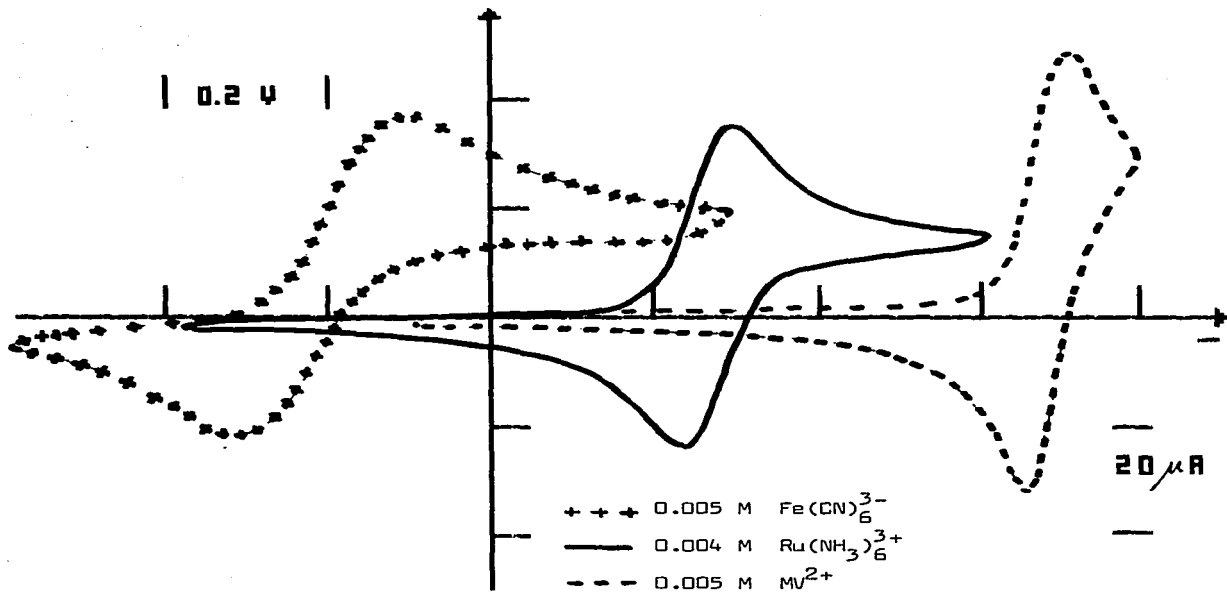


FIGURA 4.14 VOLTAMOGRAMAS PARA EL ELECTRODO DE CARBON VITREO GC1 EN DIFERENTES SOLUCIONES ELECTROLITICAS. EN TODOS LOS CASOS EL ELECTROLITO SOPORTE ES Na_2SO_4 (0.5 M). $v = 50 \text{ mV/s}$.

de arcilla. En este trabajo, cuando no se utilizó el cubrimiento con giro, las suspensiones se dejaron secar en contacto con el aire.

En la Fig. 4.15 se presentan los voltamogramas para el electrodo GCB 1 modificado con una película de montmorillonita. Los resultados son similares a los descritos para los discos de platino, sin embargo, la estructura de la arcilla parece favorecer una incorporación catiónica más prolongada. En 4.15 a), el voltamograma corresponde a un electrodo que había sido utilizado previamente en una solución de $Ru(NH_3)_6^{+3}$; a pesar de que se lavó el electrodo con agua destilada, se presenta aún la respuesta del complejo de rutenio además de la del metilviológeno presente en la solución. A medida que pasa el tiempo esta respuesta va disminuyendo como claro indicio de que el catión va abandonando la malla arcillosa difundiéndose en la solución y permitiendo el acceso del nuevo catión presente que es el metilviológeno. Aunque un poco menos definido, aparece el prepico mencionado anteriormente (4.15 b). La relación entre la velocidad de barrido y la magnitud de corriente del prepico es lineal respecto a v para velocidades menores de 20 mV/s y lineal respecto a $v^{1/2}$ para velocidades mayores a 50 mV/s.

Después de estudiar durante varios ciclos la respuesta del electrodo DISK 1 modificado, utilizando un electrolito 5mM MV^{2+} , + 0.5 M Na_2SO_4 , se extrajo el electrodo y se colocó en una solución que contenía únicamente el electrolito soporte. Al realizarse el barrido de potencial no se observó el prepico mencionado. Esto nos sugiere que la especie responsable del prepico no se encuentra fuertemente adsorbida al electrodo de trabajo. Se postula que esta especie puede ser un dímero de la molécula de metilviológeno que ya ha sido reportado en

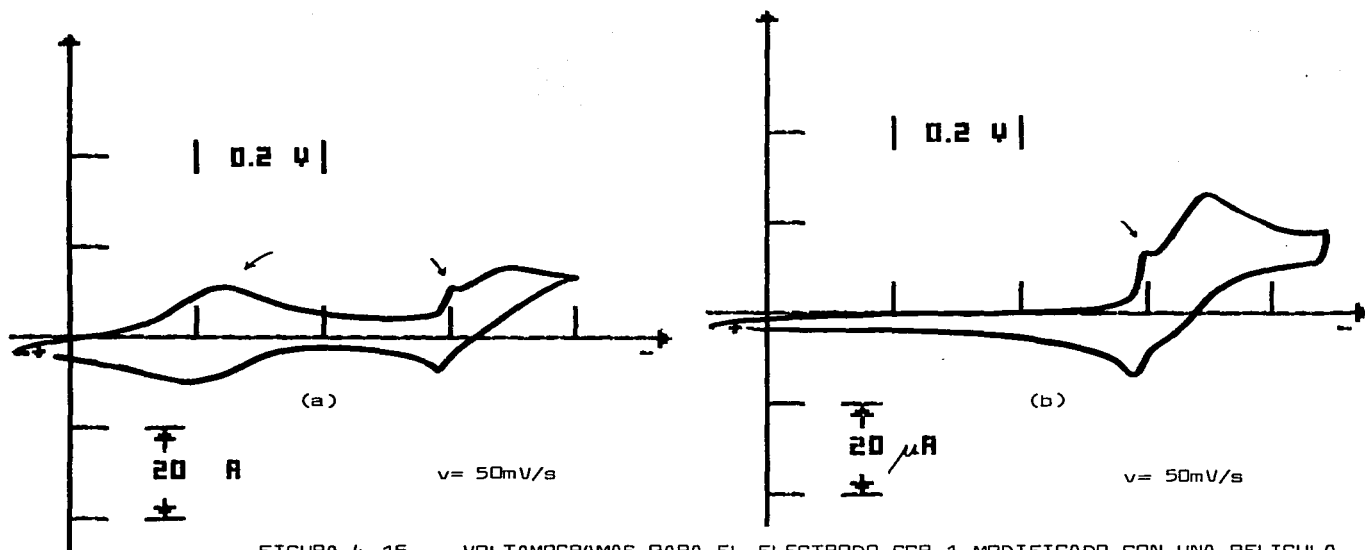


FIGURA 4.15

VOLTAMOGRAMAS PARA EL ELECTRODO GCB 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA DELGADA DE MONTMORILLONITA. ELECTROLITO: Na_2SO_4 (0.5M), MV^{2+} (0.005M)

- (a) Primer ciclo. Este electrodo se había lavado después de trabajar con solución de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, que se aprecia incorporado a la arcilla.
- (b) Ciclo después de 20 minutos. El ión de rutenio ha abandonado la red de la arcilla. Obsérvese en ambos casos, el prepico para el metilviológeno.

películas de arcilla mediante estudios de electroquímica y espectroscopia de resonancia de espín electrónica⁽³⁷⁾.

4.4.3 Modificación con película codepositada de polipirrol y Montmorillonita ácida.

En la Fig. 4.7 bis se mostró el voltamograma obtenido durante la electropolimerización del pirrol y su depósito sobre un sustrato de SnO_2 , utilizando una solución de Pirrol en acetonitrilo. En los primeros ciclos la corriente aumenta notoriamente como consecuencia lógica del aumento en el área efectiva del electrodo. Posteriormente se alcanza un estado estacionario en el que cada ciclo corresponde a unos 45mC. El total de carga fue de 650 mC, y se alcanzó un potencial máximo de 1.3 V vs. Ag. El dato de carga suministrada se utiliza para estimar los grosores relativos de las películas depositadas. Prejza y colaboradores han publicado que se pueden obtener hasta tres variantes de polipirrol en función de los electrolitos soporte utilizados⁽⁵⁴⁾.

Para evitar las complicaciones inherentes al trabajo con disolventes no acuosos, se ha intentado utilizar disoluciones acuosas de pirrol; ya que el pirrol es apenas soluble en agua, generalmente se utilizan ácidos diluidos o soluciones con tensoactivos⁽⁵⁵⁾. En el presente trabajo se ha encontrado que el electrodeósito de polipirrol se puede obtener a partir de una solución acuosa de montmorillonita ácida (aprox. 5 g/l) conteniendo un máximo de 0.03 M de pirrol. Se pueden obtener películas codepositadas muy delgadas (carga total: 0.5 mC), sin embargo, comparando con el depósito a partir de la solución en acetonitrilo se observa que se requiere un potencial mínimo de

+ 1.1 V. vs Ag. y que el crecimiento de la película es mucho más lento. (Fig. 4.16). Si el electrodeposito es suficientemente prolongado, se pueden obtener películas relativamente gruesas de polipirrol codepositado con Mont-H⁺, las cuales pueden ser separadas, con precaución, del sustrato. Se determinó la conductividad de estas películas y se encontró que es aproximadamente 2 órdenes de magnitud menor que la de una película de polipirrol. Sin embargo, presentan una mayor resistencia mecánica, la cual solo se determinó cualitativa y empíricamente.

Es interesante comparar la respuesta obtenida para diversas soluciones electrolíticas cuando se utiliza el electrodo DISK I recubierto con una película codepositada de polipirrol/montmorillonita. En la Fig. 4.17 podemos observar como el voltamograma para el par ferro/ferricianuro de potasio se deforma notoriamente observándose corrientes límite y una mayor separación de los picos anódico y catódico mientras que, por otra parte, en la Fig. 4.18 se observa que para el ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ la reacción es casi idealmente reversible ($\Delta E_p = 59 \text{ mV}$). Además puede apreciarse un prepico en el primer ciclo que no se puede asociar claramente a la adsorción parcial del ión dentro de la matriz arcillo-polimérica. Este prepico no había sido observado, para este par redox, en los electrodos modificados con polipirrol o con montmorillonita; difiere del prepico encontrado para metilviológeno en los electrodos modificados con la arcilla en que sólo se observa durante el primer barrido. Con objeto de determinar la porosidad de la película depositada se utilizó una solución acuosa de metilviológeno, cuyo potencial redox estándar es suficientemente negativo como para considerar que en esta región la película es no conductora. Por la respuesta

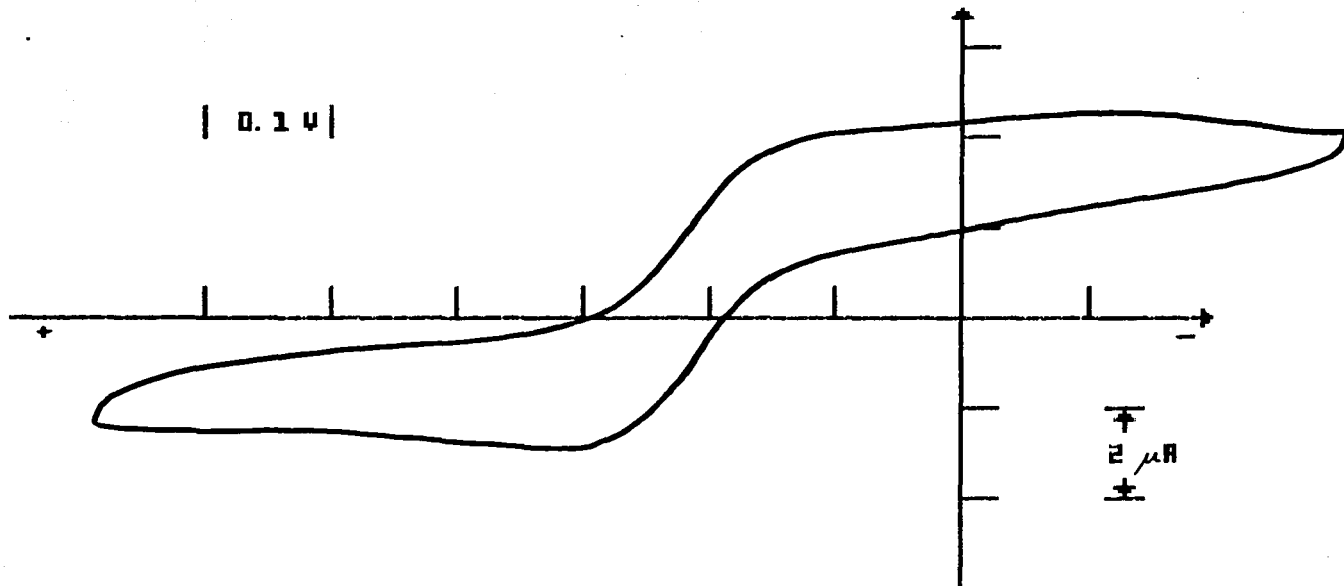


FIGURA 4.17

VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DE PLATINO DISK 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA CODEPOSITADA DE POLIPIRROL/MONTMORILLONITA.
 SOLUCION: Na_2SO_4 (0.5M), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0.005M) $v = 50 \text{ mV/s}$.

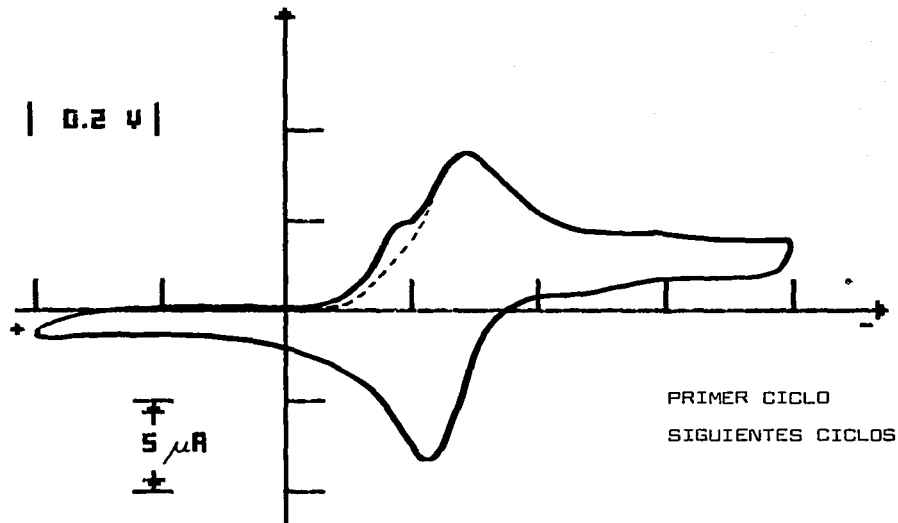


FIGURA 4.18

VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DISK 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA
 CODEPOSITADA DE POLIPIRROL/MONTMORILLONITA.
 SOLUCION: Na_2SO_4 (0.5M), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (0.004M) $v = 50 \text{ mV/s}$
 Sólo en el primer ciclo se observa el prepico.

obtenida se puede concluir que la película si es porosa y es notable que no se presenta el prepico mencionado anteriormente (Fig. 4.19).

4.4.4. Sustratos recubiertos con Montmorillonita ácida y después con polipirrol electrodepositado a partir de soluciones de acetonitrilo).

El primer resultado interesante se muestra en la Fig. 4.20 donde se observa la formación de la película de polipirrol sobre el carbono vítreo recubierto con arcilla. La formación es más lenta y mucho más uniforme que cuando se utiliza un carbono vítreo no modificado. El patrón de electrodepósito mostrado en la Fig. 4.20 se asoció posteriormente con un electrodo de alta capacitancia (en el orden de 10^{-3} F) y por este motivo trató de reproducirse; esto fue imposible hasta que se encontró que este fenómeno se debía al pretratamiento de la película de arcilla, esto es, a su "historia previa". Cuando la arcilla ha sido expuesta al metilviológeno, su estructura se modifica y es esta modificación la que coopera para el tipo de electrodepósito deseado. Cuando se utilizaba un electrodo modificado con la arcilla - recientemente preparado y sin haber sido utilizado para otros experimentos - el voltamograma de electrodepósito era como el mostrado en la Fig. 4.21.

Los estudios por rayos X demostraron que después del tratamiento, la película de arcilla está mejor organizada: el pico de difracción es mucho más definido y el espacio de red cambia de 14.87 \AA a 12.41 \AA . (Fig 4.22) Este fenómeno no se observa con tratamientos con otros pares redox. También se tomaron fotografías con microscopio electrónico de barrido, que

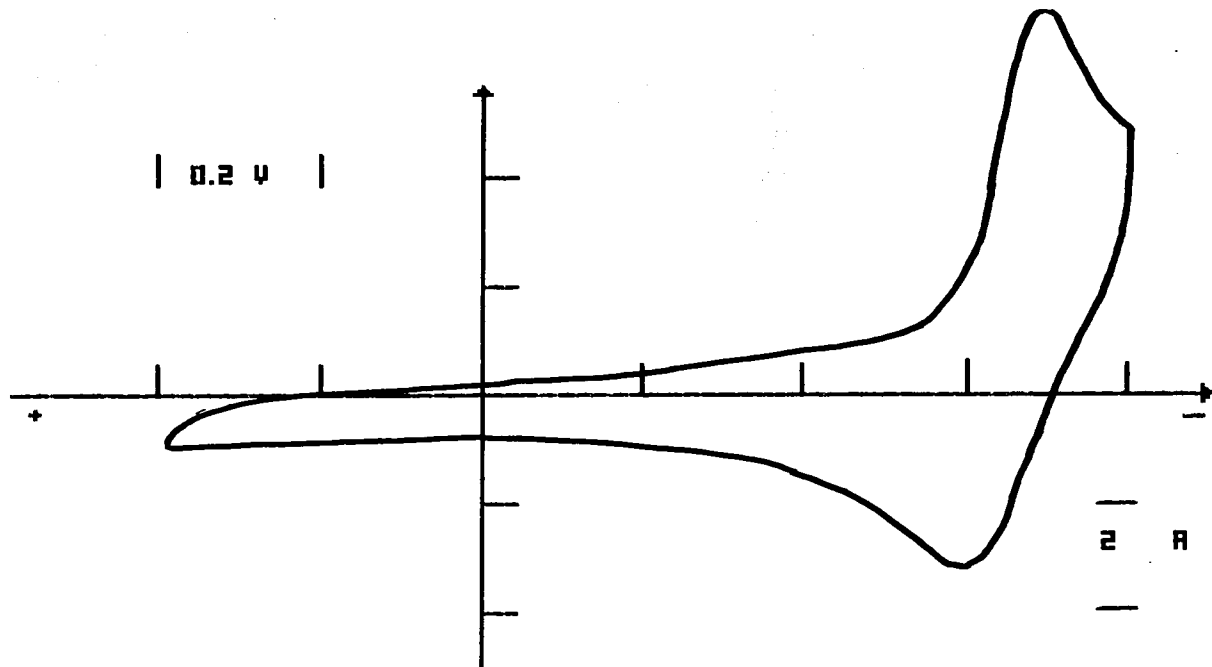
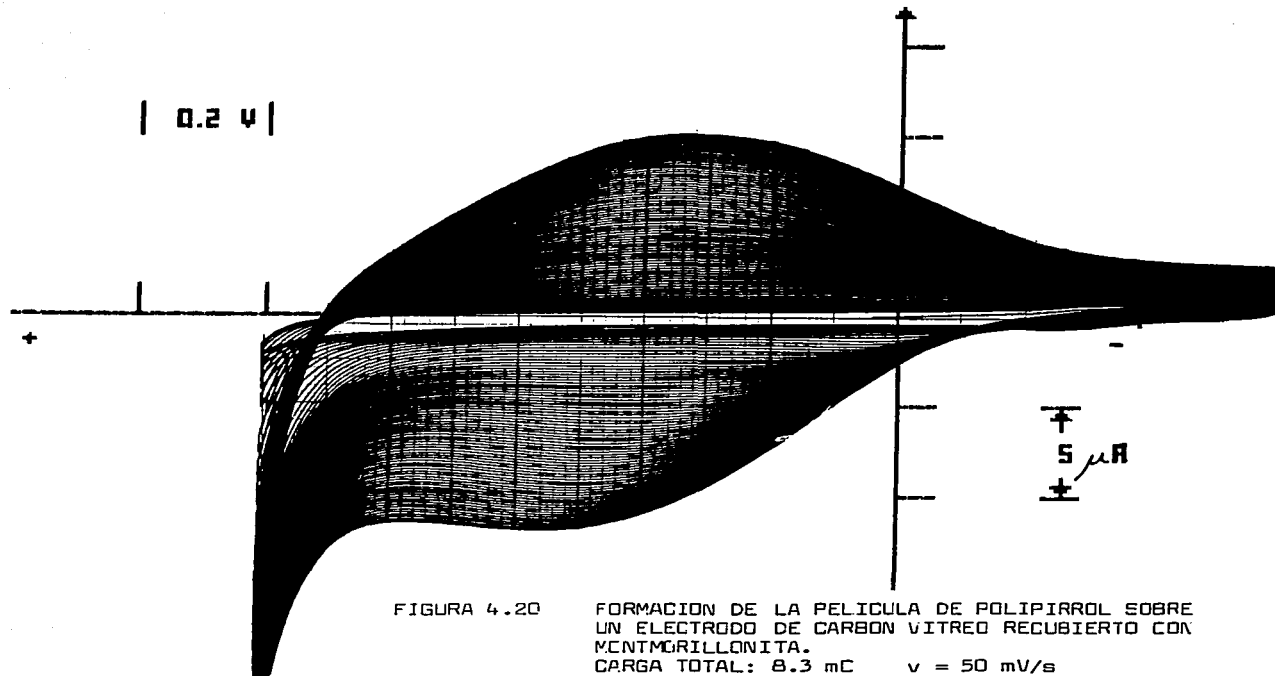
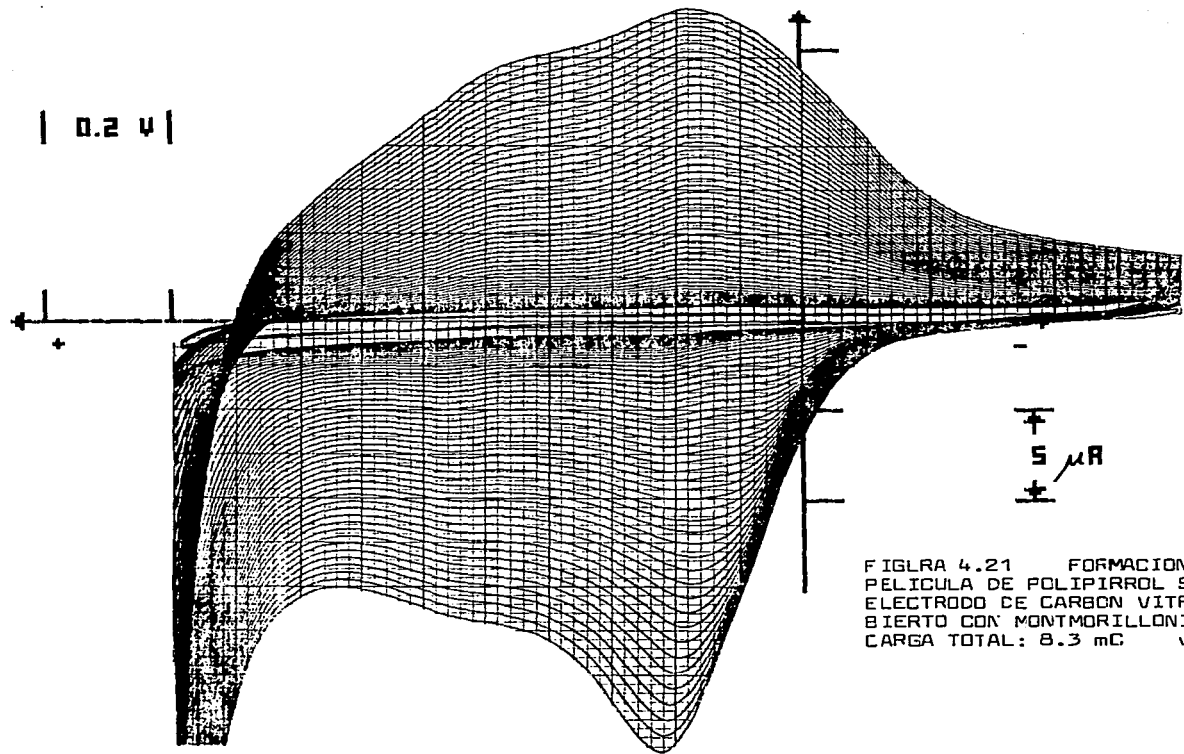


FIGURA 4.19

VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DISK 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA
 CODEPOSITADA DE POLIPIRROL/MONTMORILLONITA.
 SOLUCION: Na_2SO_4 (0.5M) , MV^{2+} (0.001 M) $v = 50 \text{ mV/s}$

Se muestra el ciclo No. 10 cuando se ha estabilizado la respuesta.





FIGLRA 4.21 FORMACION DE LA
PELICULA DE POLIPIRROL SOBRE LN
ELECTRODO DE CARBON VITREO RECU-
BIERTO CON MONTMORILLONITA "FRESCA".
CARGA TOTAL: 8.3 mC $v = 50$ mV/s

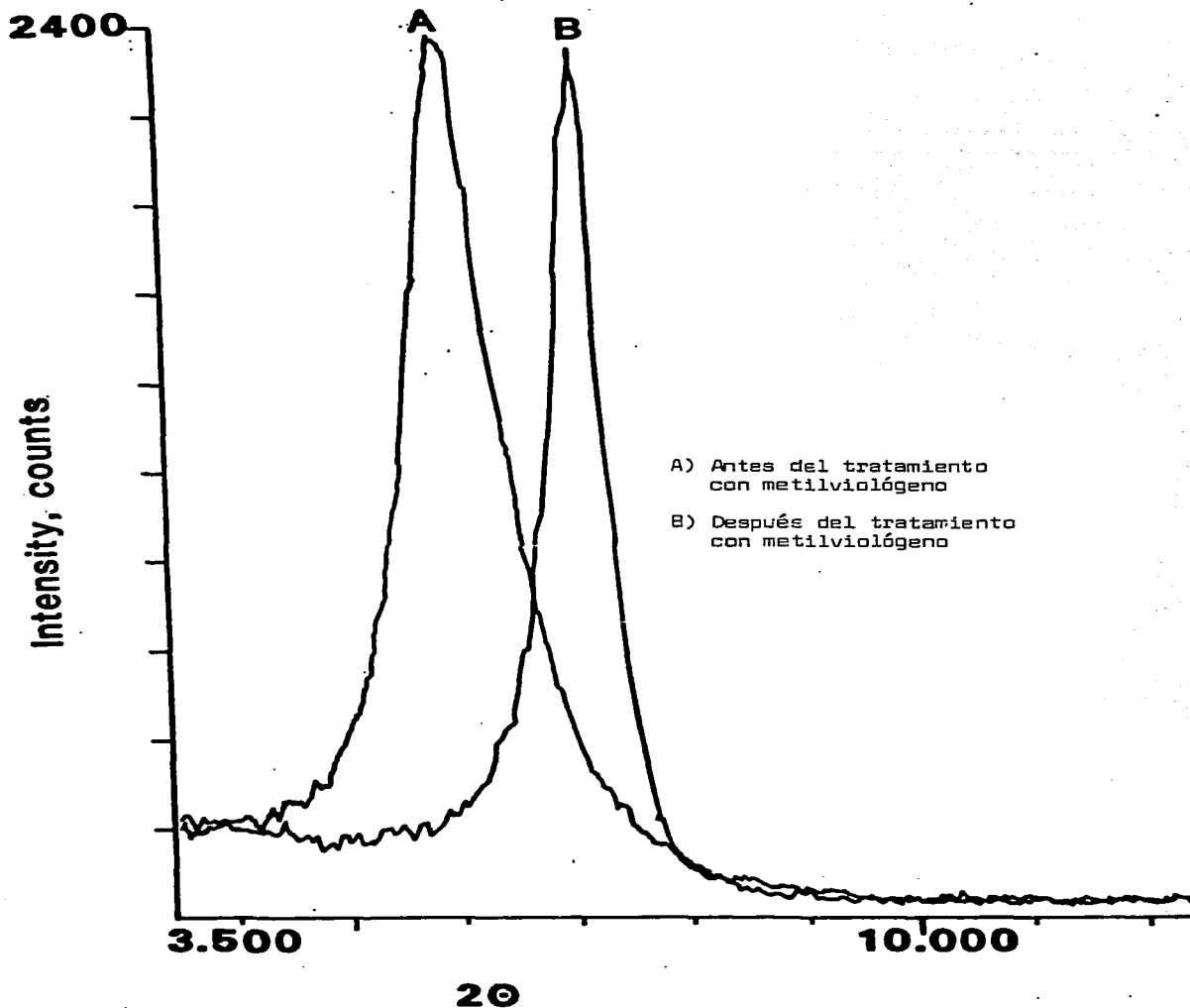


FIGURA 4.22 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X PARA PELICULAS DE MONTMORILLONITA EN SUSTRATOS DE SnO_2

demuestran como el tratamiento con metilviológeno afecta la apariencia de la película de montmorillonita, apareciendo ésta mucho más tersa después del tratamiento. Por razones técnicas, no ha sido posible reproducir estas fotografías en este trabajo. Se obtuvieron resultados similares con electrodos cubiertos con montmorillonita que simplemente se sumergían en una solución 5 mM de MV^{+2} durante 30 minutos, que con aquellos utilizados para experimentos de voltametría cíclica en presencia de iones MV^{+2} .

Como se mencionó, los electrodos modificados con este sistema de montmorillonita tratada / polipirrol se distinguen por tener una gran capacitancia. De la Fig. 4.23 se ha estimado un valor de aprox. 1 mF, mediante el uso de las relaciones siguientes:

$$C = \frac{-Q}{V} \quad Q = C V \quad dQ/dt = C \, dV/dt \quad i = C \, v$$

En la Fig. 4.24 se muestra el voltamograma para un electrodo de platino (DISK 2) y otro de carbón vítreo (GCB 1), modificados con montmorillonita tratada / polipirrol, en presencia de $Ru(NH_3)_6^{+3}$. La reacción es reversible y se conserva la característica de alta capacitancia.

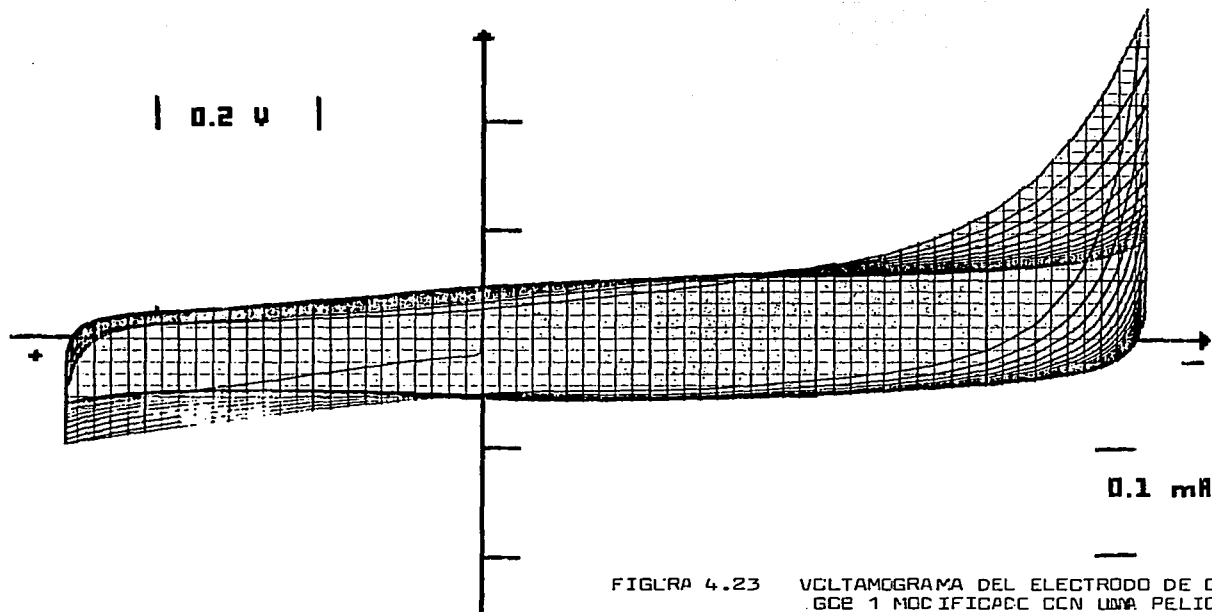


FIGURA 4.23

VOLTAMOGRAMA DEL ELECTRODO DE CARBON VITREO
 GCE 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA DE
 MONTMORILLONITA TRATADA EN SOLUCION DE
 ELECTROLITO SOPORTE (Na_2SO_4 , 0.5 M)

$v = 50 \text{ mV/s}$.

PELICULA DE MONTMORILLONITA/ POLIPIRROL

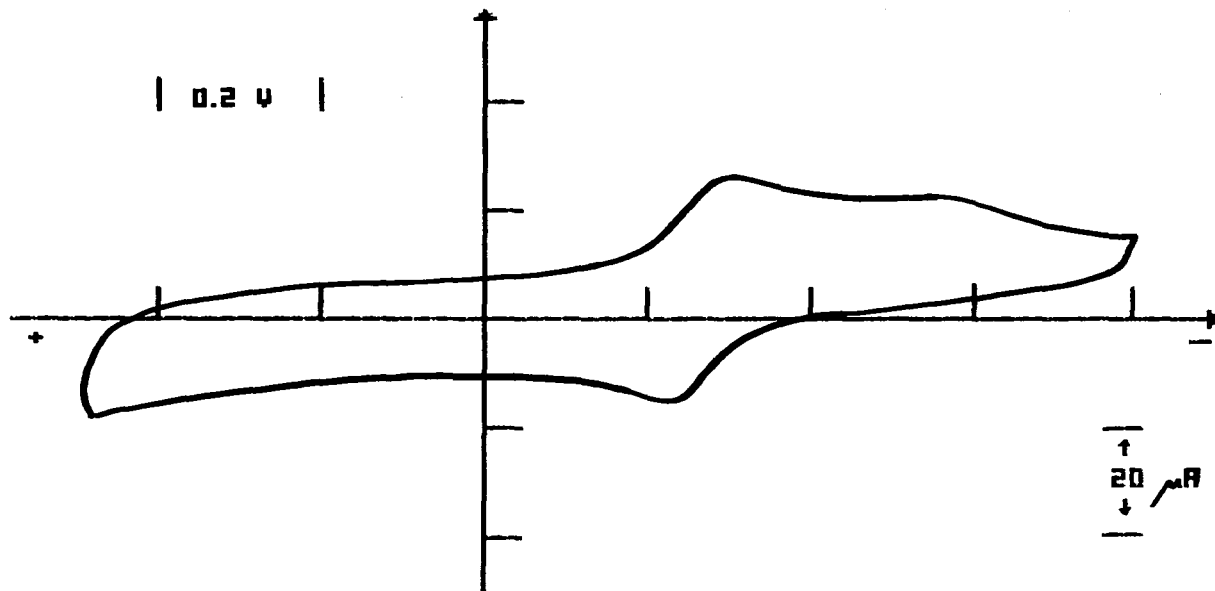


FIGURA 4.24a) VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DE PLATINO DISK 2 MODIFICADO CON UNA PELICULA DE MONTMORILLONITA TRATADA, EN UNA SOLUCION DE Na_2SO_4 , 0.5 M, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 0.004 M $v = 50 \text{ mV/s}$.

PELICULA DE MONTMORILLONITA/ POLIPIRROL

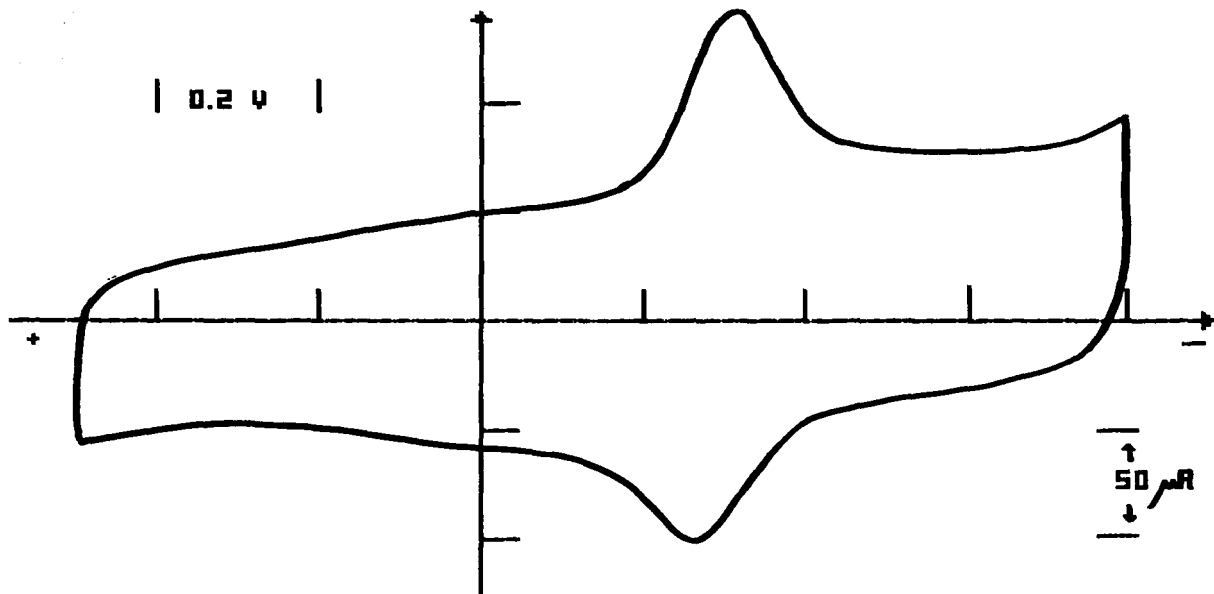


FIGURA 4.24 b) VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO DE CARBON VITREO GCB 1 MODIFICADO CON UNA PELICULA DE MONTMORILLONITA TRATADA, EN UNA SOLUCION DE Na_2SO_4 , (0.5M), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 0.004M PELICULA DE MONTMORILLONITA/ POLIPIRROL

3.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados presentados en la sección anterior, son sólo una pequeña muestra de las grandes posibilidades que existen en el área de la modificación de electrodos.

Esta modificación puede realizarse con diferentes objetivos, por ejemplo, estudiar el comportamiento de sustancias con las que difícilmente puede construirse un electrodo, pero que pueden ser depositadas en forma de película sobre un determinado sustrato. Tal es el caso del primer conjunto de experimentos que integran esta tesis, y que sirvió para caracterizar el comportamiento semiconductor de la ftalocianina y de 11 de sus derivados. A pesar de que la bibliografía es extensa en el estudio de las ftalocianinas, esta es la primera vez que se realiza una clasificación detallada de estos compuestos con base en su comportamiento de tipo n o tipo p. El comportamiento bajo iluminación de los electrodos modificados con las diversas ftalocianinas, principalmente los derivados de cobre (Fig. 4.1), zinc y magnesio, plantea una serie de interrogantes que no han podido aclararse satisfactoriamente. El modelo de niveles intermedios de energía dentro de la banda prohibida de los colorantes, es todavía muy especulativo y requeriría de una comprobación más amplia; por otra parte, la presencia de oxígeno adsorbido en la película de ftalocianina resulta un parámetro difícil de controlar. Debido a la gran variedad de compuestos que aún no se han investigado dentro de los derivados de las ftalocianinas y - en general - las porfirinas, estos materiales tienen un vasto horizonte de aplicación en la fotoelectroquímica y la electrocatalisis. Recientemente se ha publicado en la prensa internacional, un reporte de una investigación llevada a cabo en Francia dirigida a sustituir el silicio amorfo de las celdas solares, por un material laminar de ftalocianina de lutecio.

Un segundo conjunto de experimentos se realizó con el objetivo de modificar las propiedades de un sustrato semiconductor. En primer lugar, se confirmó la hipótesis de que una película delgada de ftalocianina - específicamente la ftalocianina de cobre - también pueda ser utilizada para disminuir la fotocorrosión de un electrodo de n-silicio en una celda fotoelectroquímica. En este sentido se han realizado muchas investigaciones para tratar de encontrar la protección idónea, sin que a la fecha se haya tenido éxito. En nuestro caso, la Cu_{FT} disminuye pero no evita el proceso de oxidación del silicio. La mejor eficiencia de otros materiales parece indicar que el futuro de la fotoelectroquímica no está en el silicio. Por lo contrario, materiales relativamente económicos como el ZnO o el TiO_2 , resultan promisorios a la luz de nuevas técnicas de sinterizado y sintetizado. Estos materiales también deben ser protegidos de la fotocorrosión pero el método de inhibición es más sencillo ya que la descomposición anódica no es tan rápida como en el caso del silicio. Como se mostró en este trabajo, una alternativa interesante y poco investigada es la protección mediante películas metálicas delgadas aplicadas por sputtering. No se pudo profundizar en este tema debido a dificultades técnicas en la obtención de los "blancos", esto es, las láminas metálicas que son bombardeadas por los iones de argón para favorecer el depósito en el sustrato. La técnica de sensibilización por colorante para evitar la fotocorrosión o incrementar las fotocorrientes ha perdido auge a nivel internacional debido a la dificultad de encontrar una sustancia estable en un intervalo amplio de potencial, que se adhiera bien al sustrato y que no absorba demasiada energía. Si bien los obstáculos parecen difíciles de superar, considero que todavía hay mucha investigación por realizar antes de desechar esta técnica en forma definitiva. En la ciencia de materiales

se abren constantemente nuevos horizontes científicos y tecnológicos y la fabricación o modificación de electrodos con la técnica de sputtering apenas ha sido estudiada. En esta tesis sólo se han mostrado algunos resultados preliminares, por lo que se propone una investigación detallada en el futuro inmediato.

El último grupo de experimentos también se ubica en la búsqueda de nuevos sistemas electroquímicos con base en electrodos modificados. Se repitieron experimentos de electropolimerización de pirrol a partir de soluciones en acetonitrilo, sólo para establecer un marco de referencia que nos permitiera analizar los sistemas combinados polímero/arcilla. Se trabajó, por primera vez, con la montmorillonita ácida y se sistematizó la obtención de suspensiones coloidales adecuadas para la formación de películas delgadas. Se modificaron con éxito electrodos de platino y carbón vítreo y se comprobó que la arcilla interacciona selectivamente con algunos iones, principalmente en función de la carga del ión. En las figuras 4.9 y 4.17 se pueden apreciar los voltamogramas característicos de electrodos recubiertos donde el control de la reacción no es estrictamente difusional para el caso de un anión. En el caso de cationes (Figuras 4.10, 4.11, 4.18.) el voltamograma es totalmente diferente como ya se comentó en la sección anterior. Destaca el caso del metilviológeno, en que aparece un pìpico muy característico en el voltamograma, atribuible a una especie adsorbida que puede ser un dímero de la propia molécula de metilviológeno. Los experimentos a diferentes velocidades de barrido (v), indicaron que la relación i_p vs v es lineal para velocidades menores a 20 mV/s, pero a mayores velocidades empieza a tenerse un control difusional a nivel de la solución.

Este aspecto de la investigación continuará ahora con base en arcillas mexicanas. Los primeros resultados se han presentado ya en un Congreso ⁽⁵⁾.

La obtención de suspensiones estables de montmorillonita ácida sentó las bases para contar con una solución acuosa en que se puede disolver pirrol hasta una concentración de 30 mM sin separación de fases. Esto permitió obtener, por primera vez, películas codepositadas de polipirrol y montmorillonita, que combinan las propiedades conductoras del polímero con la resistencia mecánica y capacidad de intercambio iónico de la arcilla. Esta línea de investigación en "modificación combinada" de electrodos, presenta una gran variedad de alternativas. Por ejemplo, en este trabajo también se estudió la respuesta electroquímica de electrodos que primero fueron modificados con una película delgada de arcilla y posteriormente fueron utilizados para el depósito de polipirrol. El análisis de los voltamogramas permitió establecer que el pretratamiento de la montmorillonita es un factor determinante en la obtención de películas con alta capacitancia. La influencia del tratamiento con metilviológeno fue corroborada por estudios de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

El conjunto de resultados obtenidos confirmó las hipótesis iniciales de trabajo, con excepción de los experimentos en modificación por sputtering en que por dificultades experimentales no se pudo completar la investigación.

COMENTARIO FINAL

La reducción de los precios internacionales del petróleo, y las predicciones de algunos investigadores en cuanto a la imposibilidad de alcanzar mayores eficiencias de conversión, son algunos de los factores que han contribuido a que la investigación en el aprovechamiento de energía solar y su almacenamiento como energía química esté un poco estancada a nivel mundial.

Sin embargo debemos tomar en cuenta que la situación energética puede cambiar repentinamente. La búsqueda de sistemas fotoelectroquímicos con base en nuevos materiales debe continuar con el mismo espíritu que ha llevado recientemente al descubrimiento de compuestos superconductores de alta temperatura de transición, donde los métodos de obtención son notablemente parecidos a los utilizados en semiconductores policristalinos. El estudio electroquímico - a temperatura ambiente - de materiales superconductores, apenas se inicia

(*) Fleischer, N. A., Manassen, J., *J. Phys. Chem.*, 135, 12, 3174 (1988).

NOTAS Y REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- a) Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", Cap. 4., John Wiley & Sons (1976).
b) Costa, J.M., "Fundamentos de electródica", Ed. Alhambra (1981).
- 2.- P.R. Moses, L. Wier y R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 47, 1882 (1975).
- 3.- R.F. Lane y A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77, 1401 (1973).
- 4.- a) Heller, A., "Chemical control of surface and grain boundary recombination in semiconductors", ACS Symposium Series, 146, ACS (1981).
b) Wilson, R.H., "The role of interface states in electron-transfer processes at photoexcited semiconductor electrodes"...*ibid.*
c) Lincot, D. and J. Vedel, *J. Phys. Chem.*, 92, 4103-4110 (1988).
- 5.- Evaris, J.F., Kuwana, T., Henne, M.T. y Royer, J.P., *J. Electroanal. Chem.*, 80, 409 (1977).
- 6.- a) N. Fujihira, A. Tamura y T. Osa, *Chem. Lett.*, 361 (1977).
b) S. Anderson et. al., *Nature* (London), 280, 5723 (1979).
c) M.S. Wrighton, *Acc. Chem. Res.*, 12, 303 (1979).
- 7.- a) F.B. Kaufman y E.M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 547 (1979).
b) F.B. Kaufman et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 483 (1980).
- 8.- a) Bard, A.J., Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons (1980).
b) Bockris, J.O'M., "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press (1980).
c) Bockris, J.O'M., *J. Chem. Educ.*, 60, 4, 265-268 (1983).

- 9.- Solorza, Omar. Tesis Doctoral. Se utiliza una solución al 1% de 3-Aminopropil-tietoxysilano $(\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ de Aldrich Co. 98%, en tolueno, para formar una película delgada y transparente sobre platino y p-CdTe.
- 10.- Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", Cap.9., 3a. Ed., John Wiley & Sons (1976).
- 11.- Posner, A.M. y Quirk, J.P., *J. Colloid. Sci.*, **19**, 798 (1964).
- 12.- a) Srinivasan, S. y Gileadi, E., *Electrochim. Acta.*, **11**, 321 (1966).
b) Laviron, E., *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 355, 395 (1974).
- 13.- a) Ref. 12 a). b) Bockris, Conway, Yeager, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 1, Plenum Press (1980).
- 14.- a) D.F. Smith, K. Willman, K. Kuo, y R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 217 (1979).
b) H.O. Finklea y R.W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **83**, 354 (1979)
c) J.R. Lenhard et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5213 (1978)
d) M.S. Wrighton, M.C. Palazzotto, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, A.B. Fischer y L. Nadjó, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7264 (1978)
e) J.M. Bolts et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1378 (1979)
f) J.M. Bolts y M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5257 (1978)
- 15.- F.R. Moses y R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **77**, 393 (1977)
- 16.- H.S. White y R.W. Murray, *Anal. Chem.*, **51**, 236 (1979)
- 17.- (Ref. 3). R.F. Lane y A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401 (1973)
- 18.- C.P. Amdrieux y J.M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 163 (1978)
- 19.- I. J. Ferrer, H. Muraki y P. Salvador., *J. Phys. Chem.*, **90**, 2605 (1986)
- 20.- D. H. Evans, K. M. O. Connell, R. A. Petersen y M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **60**, 4, 290 (1983).
- 21.- a) C.M. Castro-Acuña y M. Rius de R., *Rev. Lat. Quím.*, **18**, 4, 86 (1987)

- 21.- b) F.R.F.Fan y L.R.Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4779 (1979)
 c) B.L.Wheeler, G.Nagasubramanian, A.J.Bard., L.A. Schechtman,
 D.R.Dinny y M.E.Kenney., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 24, 7404
 (1984).
- 22.- Gerischer, H., *J. Electrochem. Soc.*, 113, 11, 1174 (1966)
- 23.- Sakai, Y., Sadaoka, Y., H. Yokouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 8,
 1886-1888 (1974).
- 24.- Convenio con la Universidad de Texas en Austin.
- 25.- Castro-Acuña, C.M. Tesis de Maestría. Fac. de Química. UNAM
 (1981).
- 26.- a) Meissner, D., Memming, R., Kastening, B., *J. Phys. Chem.*, 92,
 3476-3483 (1988).
 b) Un caso específico en que la disolución del electrodo es
 deseable, se presenta en el proceso de electropulido o
 decapado del semiconductor.
- 27.- a) Bard, A.J., *Science*, 207, 139 (1980).
 b) Wrighton, M.S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6, 1378-1385
 (1979).
- 28.- Ellis, A.B., Kaiser, J., Bolts, J.M. and Wrighton, M.S.,
J. Am. Chem. Soc., 99, 9, 2839-2847 (1977).
- 29.- En el caso del titanio, es favorecida energéticamente la
 reacción de los huecos con los iones OH^- en lugar de la
 reacción de descomposición. Una excepción se presenta
 cuando hay iones sulfato presentes ya que el titanio puede
 formar un complejo soluble y observarse descomposición.
 Ver. *J. Electrochem. Soc.*, 124, 839 (1977) y 126, 944 (1979).
- 30.- a) Y. Nakato, M. Shioji y H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, 85, 1670
 (1981). b) - P. Leempoel, M. Castro-Acuña, F.R.F.Fan y A.J.Bard.,
J. Phys. Chem., 86, 1396 (1982).
- 31.- Castro-Acuña, C.M., Primer Congreso Nacional de Interfases.

32. - a) Gerischer, H., *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 133 (1977).
 b) *J. Electrochem. Soc.*, **61**, 1665 (1957)
33. - a) Nakato, Ohnishi, Tsubomura, *Chem. Lett.*, **19**, 883 (1975)
 b) Frese, K.W., Madou, M.J., Morrison, S.R., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 9, 1939-1943 (1981).
34. - Castro-Acuña, C.M., Fan, F-R.F., y Bard, A.J. Clay Modified Electrodes. Part VIII. Electrochemical Behavior at montmorillonite and polypyrrole-montmorillonite films on platinum and glassy carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 347-353 (1987)
35. - Castro-Acuña, C.M., Fan, F-R.F., Bard, A.J., *Rev. Soc. Quím. Mex.*, **24** 5, 238 (1980). Ponencia en Congreso.
36. - H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura y T. Amamiya., *Nature*, **261**, 3, 403 (1976).
37. - White, J.R., Bard, A.J., *J. Electroanal. Chem.*, **197**, 233 (1986)
38. - Díaz, A.F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **635**, (1979).
39. - Chazalviel, J.N., *Electrochimica Acta*, **33**, 4, 461 (1988).
40. - a) Myamlin, V.A. y Fleskov, Y.V., "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press (1967).
 b) Rhoderick, E.H., "Metal-Semiconductor Contacts", Oxford Press (1978).
41. - Luttmmer, J.D. y Bard, A.J., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1423 (1978).
42. - Fan, F-R.F. y Bard, A.J., *J. Phys. Chem.*, **89**, 1232 (1985).
43. - Gabriellini, C., "Monografía para el grupo Solartron Electronic" (1980)
44. - Anson, F.C., Li, C.N., Saveant, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3442 (1985).
45. - Rajeshwar, K. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 6, 1452 (1988).
46. - Oyama, N., Anson, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3450 (1979).

- 47.- a) Delichere, P. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 7, 1856 (1988).
 b) Akhtar, M. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 6, 1597 (1988).
 c) Bookbinder, D. C., Wrighton, M. S., *J. Electrochem. Soc.*, 130, 5, 1080 (1983).
- 48.- Existen muchas variedades de electrodos de carbono y todos son muy sensibles a los pretratamientos. Consultese:
 a) Randin, J. P., en "The Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", A. J. Bard, Ed. Marcel Dekker, New York (1976).
- 49.- a) Cabaniss, G. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1845 (1985).
 b) Engstrom, R. C., *Anal. Chem.*, 54, 2310 (1982).
 c) Ref. 47 c).
- 50.- a) Meier, H., *J. Phys. Chem.*, 69, 3, 719 (1965).
 b) Memming, R., *Photochem. Photobiol.*, 16, 325 (1972).
 c) Memming, R., Tributsch, H., *J. Phys. Chem.*, 75, 4, 562 (1971).
- 51.- a) Harrison, S. E., Ludewig, K. H., *J. Chem. Phys.*, 45, 343 (1966).
 b) Sakai, Y., Sadaoka, Y., Yokouchi, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1886 (1974). (Ref 23.)
- 52.- Leempoel, P., Castro-Acuña, C. M., Fan, F-R. F., Bard, A. J., "Semiconductor Electrodes. 43. The effect of light intensity and iodine doping on the stabilization of n-silicon by phthalocyanine films.", *J. Phys. Chem.*, 86, 1396 (1982).
- 53.- Pinnavaia, T. J. et al., *J. Molecular Catalysis*, 27, 195 (1984).
- 54.- Prejza, J., Lundström, I., Skotheim, T., *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1685 (1982).
- 55.- a) Asavapiriyonont, S. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 229 (1984). b) *ibid.*, 245 (1984). c) Warren, L., Anderson, D., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1, 101 (1987).
- 56.- Acevedo, R., Pacheco, G., Castro-Acuña, C. M., Memorias del XXIV Congreso Mexicano de Q. F. y Apl., Querétaro (1988).