



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS DE UN FOTOÁNODO BASADO EN ÓXIDOS DE  
MOLIBDENO A PARTIR DE ELECTRODEPOSICIÓN EN SOLUCIONES  
DILUIDAS DE MOLIBDATO Y CITRATO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO  
E INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

JOAQUÍN IGNACIO MORALES SANTELICES

PROFESORA GUÍA:  
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
VÍCTOR FUENZALIDA ESCOBAR

SANTIAGO DE CHILE  
MARZO 2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO  
E INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA  
POR: JOAQUÍN IGNACIO MORALES SANTELICES  
FECHA: MARZO 2017  
PROF. GUÍA: MELANIE COLET LAGRILLE

## SÍNTESIS DE UN FOTOÁNODO BASADO EN ÓXIDOS DE MOLIBDENO A PARTIR DE LA ELECTRODEPOSICIÓN EN SOLUCIONES DILUIDAS DE MOLIBDATO Y CITRATO

Se fabricaron electrodos sensibles a la luz ultravioleta con la finalidad de ser utilizados como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas para la hidrólisis del agua. Los fotoánodos consisten en óxidos amorfos de molibdeno electrodepositados sobre un sustrato compuesto por vidrio transparente con una capa de óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) por uno de sus lados. El proceso de electrodeposición se efectuó utilizando como electrolito una solución diluida de molibdato ( $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ), en presencia y ausencia de citrato (a concentración equimolar), a  $25^\circ\text{C}$  y pH 8,0. Este último valor fue escogido a partir del análisis de los resultados de un modelo de especiación del molibdeno en los electrolitos ya mencionados. El modelo fue realizado a partir de información termodinámica recopilada desde bibliografía.

A través de mediciones de voltametría cíclica sobre el sustrato inmerso en el electrolito, se obtuvo que el ion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), especie predominante de Mo a pH 8,0; presenta un pico de reducción cercano a  $-1,1 \text{ V vs Ag|AgCl, KCl (sat.)}$ , tanto en presencia como en ausencia de citrato. Es por lo anteriormente expuesto que se electrodepositó manteniendo dicho potencial durante 90 minutos. Los depósitos formados son transparentes y de color café. Se estimó su grosor en valores comprendidos entre 4 y  $8 \mu\text{m}$ .

Se calculó el valor de energía de banda prohibida por métodos ópticos, para los depósitos efectuados a  $-1,1 \text{ V vs Ag|AgCl, KCl (sat.)}$ , el cual es de 3,6 eV para transiciones directas y 1,6 eV para indirectas, para muestras efectuadas a partir de soluciones con y sin citrato. A partir de técnicas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y de fluorescencia por energía dispersiva (EDS) se corrobora que las películas delgadas contienen Mo entre 3 y 6 % en masa, O y C. El estado de oxidación del Mo es intermedio entre +5 y +6 al utilizar electrolito tanto con como sin citrato.

Por último, se midió la fotosensibilidad de los depósitos cuantificando el cambio en el potencial de circuito abierto respecto a un electrodo  $\text{Ag|AgCl, KCl (sat.)}$  bajo condiciones de iluminación con luz UV y oscuridad. En esta última medición se obtuvo un fotovoltaje de 5 mV hacia valores más catódicos en presencia de luz UV, lo que permite señalar que el material semiconductor obtenido es de tipo n. Mediante voltametrías de barrido lineal en luz UV y en oscuridad se reportó la existencia de fotocorriente al polarizar anódicamente electrodos fabricados a partir de electrolito con citrato.



A mis padres. En memoria de Jorge Navas.

# Agradecimientos

A la vida, ya que me siento afortunado por estar rodeado de tanto cariño; por tener la oportunidad de vivir una etapa tan bonita como lo fueron estos siete años de universidad, en donde conocí gente muy valiosa y afín, viviendo tantos momentos y alegrías, y descubriendo quién soy yo verdaderamente.

A mis padres, por ser el par de pilares en los que me sustentó, por todo lo que me han entregado y por ser una fuente de apoyo crucial e incondicional, sin la cual no habría podido llegar a ningún lado. A mi padre, por ser un ejemplo de rectitud, constancia y entrega por su familia y por inculcarme su pasión por la ciencia. A mi madre, por ser una fuente de amor infinito, por su comprensión, por confiar ciegamente en mí y por transmitirme la importancia de ser una familia unida. A mis hermanos: a Mario por enseñarme como enfrentarse ante la vida con garra y valentía, a Juan por ser mi hermano consejero y a Pablo por ser siempre quien más cree en mí. A mis cuñadas: Gini, Cata y Massiel, por su cariño y por haberme visto crecer todos estos años. A mis sobrinitos: Juanjo, Sofi, Pedro e Ignacio, por enseñarme que muchas veces las cosas simples de la vida son las que más sentido le dan. A la familia Navas, por acompañarme acá en Santiago y hacerme sentir en casa cuando voy a verlos: a mi tía Rosi, tío Jorge, a Coni, Ferni y Pili por ser como mis hermanas.

A la Universidad de Chile, mi alma máter, por mi estancia en ella estos años, por darme una educación superior pública y laica, por permitirme conocer gente tan diversa como interesante; por los conocimientos y las muchas oportunidades que me dio, a las cuales sin duda les saqué provecho. A mis profesores: a Melanie por haber sido una excelente guía, por ser una mezcla de rigurosidad y cercanía, por hacerme siempre dar lo mejor de mí; a Álvaro, Felipe, Oriana y Moni porque de una manera u otra me marcaron.

A mis compañeros de plan común, por ser los primeros amigos que tuve en Santiago: Martina, Eduardo, Aurora, Juan Pablo, Lisa. A mis amigos de la rama de natación en la que participé: Pedro y José.

A mis compañeros de especialidad y a la gente del DIQBT por haber sido un lugar en donde me sentí libre y cómodo siendo tal cual soy: a Fede por ser un amigo excepcional, por tantas cosas que compartimos juntos, por tantos trabajos, carretes, cumpleaños y viajes en micro. A mis amigos de mi generación: a Lore por tantas clases, trabajos, informes y fotocopias; a Pancho por ser un cable a tierra, porque siempre me escuchó atento cuando estaba enojado, a Tami, Lucho, Diego, Sév, Tati, Coni, Vale, José, Simón, por tantas fiestas, paseos, mechoneos, cumpleaños y almuerzos. A Catalina por haberle dado esa sabrosura sin igual a mi estada en este departamento, a mis amigos: Pao, Dieguito, Jorgito, Nico, Oñate,

Panchi, Gabi, Cristian.

Al laboratorio de Hidrometalurgia y Electroquímica, por ser mi segundo hogar estos 18 meses que estuve trabajando. A Carlita, Fran, Matías, Frodo, Jacque, Mabel, José, Evelyn, Kathy, Pato y Rorro por tantas tallas, carcajadas, por los sagrados almuerzos a las 13:00, por acompañarme mientras hacía los experimentos y escribía la memoria. A Emma por su paciencia y disposición a ayudarme.

A mis amigos del colegio: a Maite por haber sido mi vecina confidente, y por todas esas tardes y noches que pasamos estudiando y nos dimos ánimo cuando estábamos chatos, a Clau por ser siempre la primera en estar ahí cuando la he necesitado, a Fran y a Tito, por acompañarme en mis momentos más difíciles, a Tutú, Gonzalo y Ceci por ayudarme a distraerme y a disfrutar la vida.

A mis amigos: a Aníbal y Caco por haberme ayudado a sobrevivir el paro del 2011 y por haber sido mis amigos de carrete con los que viví tantas aventuras, a Mati y a Carlos por poder conversar de cualquier cosa con ustedes, y por preocuparse de mí.

Finalmente, a Patricio Ramírez por tantas alegrías que nos dio a mis amigos y a mí todos estos años.

# Tabla de contenido

<b>Índice de tablas</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>1</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>7</b>
1.1 Hidrógeno: una solución a la crisis energética global . . . . .	7
1.2 Radiación solar . . . . .	10
1.3 Celdas electroquímicas y producción de hidrógeno . . . . .	16
<b>2 Fundamentos teóricos</b>	<b>20</b>
2.1 Electroquímica . . . . .	21
2.1.1 Fundamentos termodinámicos de electroquímica . . . . .	21
2.1.2 Estabilidad redox de especies en solución acuosa: Diagramas de Pourbaix y Latimer . . . . .	27
2.1.3 Fundamentos cinéticos de electroquímica . . . . .	29
2.2 Semiconductores . . . . .	35
2.2.1 Aspectos básicos . . . . .	35
2.2.2 Niveles energéticos de los electrones en semiconductores . . . . .	38
2.2.3 Interfase semiconductor/electrolito . . . . .	40
2.3 Fotoquímica . . . . .	42
2.3.1 Conceptos básicos . . . . .	42
2.3.2 Ley de Lambert-Beer . . . . .	43
2.3.3 Efecto fotoeléctrico . . . . .	44
2.3.4 Espectro de absorción y ancho de banda prohibida de un semiconductor	45
2.4 Foelectroquímica . . . . .	46
2.4.1 Generación de un fotovoltaje . . . . .	46
2.4.2 Requerimientos energéticos para la hidrólisis del agua . . . . .	48
2.4.3 Fenomenología de la hidrólisis del agua en una CFE . . . . .	48
<b>3 Revisión literaria</b>	<b>52</b>
3.1 Química del molibdeno en solución acuosa . . . . .	55
3.1.1 Especies sólidas de Mo . . . . .	56
3.1.2 Especies de Mo en solución acuosa . . . . .	61
3.2 Química del citrato en solución acuosa . . . . .	62
3.2.1 Características del ácido cítrico . . . . .	62

3.2.2	Complejación de molibdato con citrato . . . . .	63
3.3	Óxido de estaño como sustrato en procesos de electrodeposición . . . . .	64
3.4	Estado del arte de la producción de películas delgadas de óxidos de molibdeno mediante electrodeposición . . . . .	65
3.5	Recapitulación y objetivos . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Metodología</b>	<b>68</b>
4.1	Antecedentes . . . . .	68
4.1.1	El fotoánodo . . . . .	68
4.1.2	Soluciones para la electrodeposición . . . . .	69
4.1.3	Plan de trabajo . . . . .	69
4.2	Termodinámica del sistema molibdeno/citrato en solución acuosa . . . . .	70
4.2.1	Recopilación de una base de información termodinámica . . . . .	70
4.2.2	Modelo de especiación de molibdeno y citrato en solución acuosa . . . . .	71
4.3	Fabricación del fotoánodo . . . . .	79
4.3.1	Celda electroquímica . . . . .	79
4.3.2	Preparación de las soluciones . . . . .	79
4.3.3	Preparación del electrodo de trabajo . . . . .	82
4.3.4	Preparación de la celda y electrodos auxiliares . . . . .	84
4.3.5	Mediciones Voltamétricas . . . . .	86
4.3.6	Fabricación de fotoánodos mediante técnicas cronoamperométricas . . . . .	90
4.4	Caracterización de los depósitos formados . . . . .	91
4.4.1	Espectroscopía UV-visible . . . . .	91
4.4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	92
4.4.3	Espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) . . . . .	93
4.4.4	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) . . . . .	93
4.5	Mediciones fotoelectroquímicas . . . . .	94
4.5.1	Mediciones de potencial de circuito abierto en luz y oscuridad . . . . .	94
4.5.2	Voltametría de barrido en luz y oscuridad . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Resultados y discusiones</b>	<b>98</b>
5.1	Base de datos termodinámicos recopilada para el sistema molibdeno/agua . . . . .	98
5.1.1	Reacciones del agua . . . . .	98
5.1.2	Especiación de molibdeno en agua en medio ácido . . . . .	99
5.1.3	Equilibrio de solubilidad . . . . .	99
5.1.4	Hidroxoácidos del molibdato y de poliisomolibdatos . . . . .	100
5.1.5	Protonaciones del citrato . . . . .	100
5.1.6	Complejación (citrato-molibdatos) . . . . .	100
5.1.7	Diagrama de Pourbaix . . . . .	101
5.1.8	Diagrama de Latimer . . . . .	101
5.1.9	Discusión . . . . .	102
5.2	Cálculo de concentraciones de especies de molibdeno y citrato en solución acuosa en el equilibrio . . . . .	105
5.2.1	Especiación de molibdeno en agua . . . . .	105

5.2.2	Especiación de molibdeno y citrato en agua . . . . .	106
5.2.3	Respuesta del pH de los sistemas molibdeno/citrato/agua al adicionar hidróxido de sodio . . . . .	108
5.2.4	Elección de un pH adecuado para la electrodeposición . . . . .	109
5.2.5	Comparación del modelo con la realidad . . . . .	111
5.2.6	Limitaciones del modelo, error asociado y recomendaciones . . . . .	113
5.3	Mediciones electroquímicas . . . . .	113
5.3.1	Voltametrías cíclicas . . . . .	113
5.3.2	Fotoelectrodos fabricados mediante cronoamperometrías . . . . .	117
5.4	Caracterización de los depósitos producidos . . . . .	121
5.4.1	Espectroscopía UV-visible . . . . .	122
5.4.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) . . . . .	123
5.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	126
5.4.4	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva . . . . .	128
5.5	Mediciones fotoelectroquímicas . . . . .	132
5.5.1	Mediciones de potencial de circuito abierto en luz y oscuridad . . . . .	132
5.5.2	Voltametrías de barrido lineal en luz y oscuridad . . . . .	135
<b>6</b>	<b> Conclusiones</b>	<b>137</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>139</b>
	<b>Anexos</b>	<b>146</b>
<b>A</b>	<b> Espectro electromagnético</b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b> Cálculos termodinámicos</b>	<b>150</b>
B.1	Cálculo de potenciales estándar en medio básico a partir del potencial estándar en medio ácido . . . . .	150
B.2	Variación del potencial de equilibrio en función del pH . . . . .	150
<b>C</b>	<b> Códigos de MATLAB para obtener la resolución del problema de especiación en el sistema molibdeno-citrato</b>	<b>152</b>
C.1	Código para resolver problema de especiación de solución diluida de molibdeno	152
C.1.1	Código principal . . . . .	152
C.1.2	Código función sistema de ecuaciones caso sin equilibrio de solubilidad	154
C.1.3	Código función sistema de ecuaciones caso con equilibrio de solubilidad	154
C.2	Código para resolver problema de especiación de solución diluida de molibdeno y citrato . . . . .	155
C.2.1	Código principal . . . . .	155
C.2.2	Código función sistema de ecuaciones caso sin equilibrio de solubilidad	157
C.2.3	Código función sistema de ecuaciones caso con equilibrio de solubilidad	158
<b>D</b>	<b> Áreas de electrodos</b>	<b>160</b>
<b>E</b>	<b> Ejemplo de cálculo</b>	<b>162</b>

E.1	Cálculo de la energía mínima para la hidrólisis del agua . . . . .	162
E.2	Cálculo del espesor de los depósitos . . . . .	162
<b>F</b>	<b>Resultados adicionales de XPS</b>	<b>164</b>
F.1	Espectros globales . . . . .	165
F.2	Espectros de oxígeno . . . . .	167
F.3	Espectro de carbono . . . . .	168
F.4	Espectro de estaño . . . . .	169
F.5	Picos en el espectro XPS reportados del doblete Mo3d para distintos óxidos de molibdeno . . . . .	170

## Índice de tablas

1.1	Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno . . . . .	9
1.2	Densidad de energía de distintos combustibles . . . . .	10
1.3	Resumen de diversos métodos de producción de hidrógeno . . . . .	11
2.1	Interacción radiación-materia . . . . .	43
3.1	Métodos de elaboración de películas delgadas sobre electrodos para CFE's . . . . .	54
3.2	Propiedades seleccionadas del elemento molibdeno . . . . .	55
3.3	Estado del arte de la síntesis de óxidos de molibdeno . . . . .	58
3.4	Estado del arte de la síntesis de óxidos de molibdeno (continuación) . . . . .	59
3.5	Principales poliisomolibdatos y sus nombres . . . . .	61
4.1	Expresiones utilizadas para las especies de molibdeno y citrato . . . . .	74
4.2	Constantes de equilibrio utilizadas en el modelo. . . . .	75
4.3	Composición de soluciones precursoras . . . . .	81
4.4	Parámetros utilizados en los experimentos de voltametría cíclica . . . . .	90
4.5	Experimentos de voltametría cíclica . . . . .	90
4.6	Experimentos de cronoamperometría . . . . .	91
4.7	Parámetros utilizados en los experimentos de voltametría de barrido lineal. . . . .	97
5.1	Constantes de equilibrio de formación de los complejos de citrato y molibdeno . . . . .	101
5.2	Resultados del modelo de especiación a pH 8,0 . . . . .	112
5.4	Estimación del grosor de los depósitos . . . . .	120
5.3	Mediciones de potencial de circuito abierto y de pH durante algunas cronoamperometrías. . . . .	120
5.5	Resumen de resultados de análisis XPS. . . . .	126
5.6	Composición porcentual del total de conteos registrados según elemento . . . . .	126
5.7	FTO antes de la electrodeposición . . . . .	128

5.8	Fotografías de los depósitos tomadas con SEM . . . . .	129
5.9	Fotografías de los depósitos tomadas con SEM . . . . .	130
5.10	Composición elemental de los distintos fotoánodos . . . . .	131
A.1	Rangos de longitud de onda del espectro electromagnético . . . . .	147
A.2	Espectro electromagnético en el rango visible . . . . .	148
D.1	Áreas expuestas a la solución de electrodos en mediciones de voltametría cíclica.	160
D.2	Áreas expuestas a la solución de cada electrodo en mediciones cronoamperométricas. . . . .	160
D.3	Áreas expuestas a la solución de cada electrodo en mediciones de voltametría de barrido lineal en luz y oscuridad. . . . .	161
F.1	Espectro XPS de Mo3d en distintos óxidos de molibdeno según <i>Choi et al</i> . .	170

## Índice de figuras

1.1	Población y consumo anual de energía a nivel mundial . . . . .	8
1.2	Suministro primario de energía a nivel mundial . . . . .	8
1.3	Estructura electrónica de la molécula de hidrógeno . . . . .	9
1.4	Productos que pueden obtenerse desde el gas de síntesis . . . . .	12
1.5	Espectro de radiación solar en la Tierra . . . . .	14
1.6	Mapa de energía solar promedio recibida por $m^2$ . . . . .	15
1.7	Esquema de una CFE para la hidrólisis del agua . . . . .	18
1.8	Esquema de una celda de combustible de hidrógeno . . . . .	18
1.9	Triángulo energético: radiación solar - hidrógeno - electricidad . . . . .	19
2.1	Disciplinas en las que se basa la fotoelectroquímica . . . . .	20
2.2	Diagrama de Pourbaix del sistema molibdeno/agua . . . . .	28
2.3	Diagrama de Latimer del sistema molibdeno/agua en medio ácido . . . . .	29
2.4	Diagrama de Latimer del sistema molibdeno/agua en medio básico . . . . .	29
2.5	Etapas generales del proceso de electrodeposición . . . . .	30
2.6	Formación de bandas en una cadena de átomos de silicio . . . . .	36
2.7	Bandas en aislantes, semiconductores y conductores . . . . .	36
2.8	Función de distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor intrínseco . .	38
2.9	Población de la banda de conducción a distintas energías . . . . .	39
2.10	Variación del nivel de Fermi con el dopaje. . . . .	40
2.11	Equivalencia entre potenciales redox y energías de electrones en bandas . . .	41
2.12	Equivalencia entre potenciales redox y energías de electrones en bandas . . .	42
2.13	Transiciones directas e indirectas en un semiconductor . . . . .	45
2.14	Diagrama de potenciales en una CFE para la hidrólisis del agua . . . . .	47

2.15	Fenomenología de la evolución de oxígeno en un ánodo fotosensible . . . . .	49
2.16	Mecanismo general de oxidación del agua sobre una superficie . . . . .	50
3.1	Posiciones relativas de bandas de distintos semiconductores . . . . .	53
3.2	Eficiencia máxima de una CFE según el límite óptico . . . . .	54
3.3	Aspecto visual y estructuras cristalinas del MoO <sub>3</sub> y el MoO <sub>2</sub> . . . . .	60
3.4	Estructuras de Lewis del MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y sus formas protonadas . . . . .	61
3.5	Estructura de Lewis del ácido cítrico . . . . .	62
3.6	Estructura de Lewis del citrato-molibdato más simple . . . . .	63
4.1	Diseño del fotoánodo . . . . .	68
4.2	Metodología de trabajo . . . . .	69
4.3	Algoritmo de resolución al problema de especiación . . . . .	78
4.4	Vista superior de la celda montada . . . . .	80
4.5	Vista lateral de la celda . . . . .	80
4.6	Vista de las conexiones de la celda . . . . .	86
4.7	Variación del potencial del ET en el tiempo y voltamograma en una VC tipo. . . . .	87
4.8	Sistema de cinética electroquímica reversible e irreversible . . . . .	89
4.9	Efecto de la intensidad luminosa en la curvatura de las bandas del fotoánodo. . . . .	95
4.10	Comportamiento esperado de la curva j versus E de un fotoánodo . . . . .	97
5.1	Diagrama de Pourbaix del molibdeno . . . . .	102
5.2	Diagramas de Latimer del molibdeno . . . . .	103
5.3	Efecto de la fuerza iónica en el coeficiente de actividad . . . . .	104
5.4	Diagrama de especiación de molibdeno en agua . . . . .	107
5.5	Diagrama de especiación de molibdeno en agua . . . . .	107
5.6	Diagrama de especiación de molibdeno en agua y citrato . . . . .	108
5.7	Relación cantidad de NaOH - pH . . . . .	110
5.8	VC en agua destilada . . . . .	114
5.9	VC en 0,01 mol dm <sup>-3</sup> NaOH . . . . .	114
5.10	VC 0,01 mol dm <sup>-3</sup> Na <sub>3</sub> Hcit . . . . .	115
5.11	VC en 0,01 mol dm <sup>-3</sup> MoO <sub>3</sub> . . . . .	115
5.12	VC en 0,01 mol dm <sup>-3</sup> MoO <sub>3</sub> y 0,01 mol dm <sup>-3</sup> Na <sub>3</sub> Hcit . . . . .	116
5.13	CA a -1,1 V vs Ag AgCl, KCl (sat.) . . . . .	119
5.14	CA a -1,2 V vs Ag AgCl, KCl (sat.) . . . . .	119
5.15	Interpretación del color de los depósitos . . . . .	120
5.16	Espectro de absorción en rango visible . . . . .	123
5.17	Diagrama de Tauc para transiciones directas permitidas . . . . .	124
5.18	Diagrama de Tauc para transiciones indirectas permitidas . . . . .	124
5.19	Espectro XPS Molibdeno SC11 . . . . .	127
5.20	Espectro XPS Molibdeno CC11 . . . . .	127
5.21	Transiente del PCA en el tiempo . . . . .	132
5.22	PCA en luz y oscuridad para SC11 . . . . .	133
5.23	PCA en luz y oscuridad para CC11 . . . . .	134
5.24	PCA en luz y oscuridad para SnO <sub>2</sub> :F . . . . .	134
5.25	Voltimetría de barrido en luz y oscuridad para electrodos SC . . . . .	135

5.26	Voltametría de barrido en luz y oscuridad para electrodos CC . . . . .	135
A.2	Ruleta de colores complementarios . . . . .	148
A.1	Espectro electromagnético . . . . .	149
F.1	Espectro XPS general SC11 . . . . .	165
F.2	Espectro XPS general CC11 . . . . .	166
F.3	Espectro XPS oxígeno SC11 . . . . .	167
F.4	Espectro XPS oxígeno CC11 . . . . .	167
F.5	Espectro XPS carbono SC11 . . . . .	168
F.6	Espectro XPS carbono CC11 . . . . .	168
F.7	Espectro XPS estaño SC11 . . . . .	169
F.8	Espectro XPS estaño CC11 . . . . .	169

# Nomenclatura utilizada

## Abreviaciones

Abreviación	Significado
Ag AgCl, KCl (sat.)	electrodo de plata/cloruro de plata en solución saturada de KCl
AND	solución de ácido nítrico 0,01 mol dm <sup>-3</sup>
BC	banda de conducción
BP	banda prohibida
BHS	solución blanco hidróxido de sodio
BV	banda de valencia
CA	cronoamperometría
CCH	celda de combustible de hidrógeno
CCM	celda de combustible de metanol en forma directa
CC8	solución equimolar molibdato/citrato 0,01 mol dm <sup>-3</sup> pH 8,0
CE	contraelectrodo
CFE	celda fotoelectroquímica
CIT	solución citrato 0,01 mol dm <sup>-3</sup> pH 8,0
CP3	solución cloruro de potasio 3 mol dm <sup>-3</sup>
DDE	densidad de estados
DME	dimetil éter
ECESAH	eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno
EDO	estado de oxidación
EFIC	eficiencia de fotones incidentes a corriente
EHE	electrodo de hidrógeno estándar
ET	electrodo de trabajo
ER	electrodo de referencia
FEM	fuerza electromotriz
EDS	fluorescencia de rayos X por energía dispersiva
HDA	hidrólisis del agua
h <sup>+</sup>	hueco electrónico
IR	infrarrojo

<b>Abreviación</b>	<b>Significado</b>
M	especie inerte
MA	masa de aire
MTBE	metil terc-butil-éter
M100	combustible 100 % etanol
M85	mezcla combustible con 85 % en volumen de etanol
O	especie oxidada
PIM	poliisomolibdato
PCA	potencial de circuito abierto
PVA	pirólisis vía aerosol
PFE	solución 0,1 mol dm <sup>-3</sup> de sulfato de sodio pH 2
pp	precipitado
R	especie reducida
RDGA	reacción de desplazamiento de gas de agua
REH	reacción de evolución de hidrógeno
REO	reacción de evolución de oxígeno
SC	semiconductor
SC8	solución molibdato 0,01 mol dm <sup>-3</sup> pH 8,0
SEM	microscopía electrónica de barrido
UV	ultravioleta
VC	voltametría cíclica
Vis	rango visible
XPS	espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

# Símbolos

Símbolo	Significado	Unidad SI
$A$	área	$m^2$
$\tilde{A}$	absorbancia	-
$a_i$	actividad de la especie $i$	-
$B_\lambda$	irradiancia espectral en longitud de onda	$W m^{-3}$
$C$	concentración analítica	$mol dm^{-3}$
$D_i$	difusividad de la especie $i$	$m^2 s^{-1}$
$E$	potencial de electrodo	V
$\mathcal{E}$	fuerza electromotriz (FEM) de la celda	V
$\mathcal{E}_j$	potencial de juntura	V
$\tilde{E}$	energía	J
$\tilde{E}_{bp}$	brecha de energía de la banda prohibida	J
$\tilde{E}_{bc}$	energía de la banda de conducción	J
$\tilde{E}_{bv}$	energía de la banda de valencia	J
$\tilde{E}_c$	energía cinética	J
$\tilde{E}_f$	energía de Fermi	J
$f$	función de distribución	-
$G$	función de Gibbs	J
$H$	entalpía	J
$I_m$	fuerza iónica	$mol dm^{-3}$
$I$	corriente	A
$I_r$	intensidad radiante	$W sr^{-1}$
$j$	densidad de corriente	$A m^{-2}$
$j_0$	densidad de corriente de intercambio	$A m^{-2}$
$K_a$	constante de acidez	-
$K_{eq}$	constante de equilibrio	-
$K_w$	constante de autoionización del agua	-
$k$	constante cinética heterogénea de primer orden	$mol m^{-2} s^{-1}$
$k^\circ$	constante cinética electroquímica estándar	$mol m^{-2} s^{-1}$
$L_r$	radiancia	$W sr^{-1} m^{-2}$
$L_1$	largo de electrodo	m
$L_2$	ancho de electrodo	m
$l$	distancia atravesada por la luz	m
$MA\#$	número de masa de aire	-
$\mathcal{M}$	peso molecular	$kg mol^{-1}$
$m$	masa	kg
$m_T$	coeficiente de transferencia de masa	$m s^{-1}$
$P$	potencia transmitida	W
$P_0$	potencia inicial irradiada	W
$p$	presión	$N m^{-2}$
$Q$	cociente de reacción	-
$q$	carga	C

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidad SI</b>
$R$	resistencia	$\Omega$
$R_s$	resistividad superficial	$\Omega$
$r_i$	radio hidráulico de $i$	m
$S$	entropía	$\text{J K}^{-1}$
$T$	temperatura	K
$\tilde{T}$	transmitancia	-
$t$	tiempo	s
$U$	energía interna	J
$u$	velocidad lineal del fluido	$\text{m s}^{-1}$
$V$	volumen	$\text{m}^3$
$w$	grosor del electrodo	m
$x$	distancia	m
$z_i$	número de carga de la especie $i$	-
$\alpha$	coeficiente de transferencia reductiva	-
$\bar{\alpha}$	coeficiente de absorción	$\text{m}^{-1}$
$\beta$	coeficiente de transferencia oxidativa	-
$\tilde{\beta}$	capacidad amortiguadora de la solución	$\text{mol dm}^{-3}$
$\beta_{pqr}$	constante de formación del complejo [p,q,r]	-
$\gamma_i$	coeficiente de actividad de la especie $i$	-
$\gamma_i^\circ$	coeficiente de actividad de la especie $i$ en estado estándar	-
$\Delta \bar{c}_{p,rxn}$	cambio en el calor específico molar a presión constante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\Delta E_{ca}$	potencial de circuito abierto	V
$\Delta E_{fv}$	fotovoltaje	V
$\Delta G_{rxn}$	cambio en la función de Gibbs durante la reacción	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta H_{rxn}$	entalpía de reacción	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta S_{rxn}$	entropía de reacción	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\delta$	grosor de la capa límite	m
$\tilde{\epsilon}$	absortividad molar	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
$\epsilon_r$	irradiancia	$\text{W m}^{-2}$
$\eta$	sobrepotencial	V
$\lambda$	longitud de onda	m
$\Phi_t$	función trabajo del metal	J
$\phi$	potencial eléctrico	V
$\mu$	viscosidad dinámica del medio	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\mu_i$	potencial químico de la especie $i$	$\text{J mol}^{-1}$
$\tilde{\mu}_i$	potencial electroquímico de la especie $i$	$\text{J mol}^{-1}$
$\nu$	frecuencia	$\text{s}^{-1}$
$\nu_e$	número de electrones transferidos de una reacción redox	-
$\nu_i$	coeficiente estequiométrico de la especie $i$ en la reacción	-
$\rho$	resistividad	$\Omega \text{ m}$
$v$	velocidad de barrido	$\text{V s}^{-1}$
$\Theta$	fracción de huecos	-
$\theta_{cnt}$	ángulo cenital	rad
[ $i$ ]	concentración en el equilibrio termodinámico de la especie $i$	$\text{mol dm}^{-3}$

## Superíndices y subíndices

---

Superíndice	Significado
<i>B</i>	en el seno de la solución
<i>S</i>	superficial
$\alpha$	fase $\alpha$
$^{\circ}$	condiciones estándar de presión (1 atm)
'	formal

---

---

Subíndice	Significado
A	en medio ácido
a	anódico
(ac)	acuoso
(ads)	adsorbido
B	en medio básico
bp	de banda plana
c	catódico
ca	de circuito abierto
(dis)	disuelto
eq'	equivalente
eq	en el equilibrio
ES	estado superficial
fv	fotovoltaje
(g)	gaseoso
i	especie i
L	luz
(l)	líquido
max	máximo
min	mínimo
N	de Nernst (o de equilibrio)
O	de oxidación
O'	oscuridad
onset	de arranque
p	pico
rxn	de reacción
R	de reducción
(s)	sólido
(sol)	en solución
(sup)	superficial
1/2	de media onda

---

## Constantes físicas

Símbolo	Significado	Valor en Unidades SI
$c$	velocidad de la luz en el vacío	$3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
$e$	carga del electrón	$1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$F$	constante de Faraday	$9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
$h$	constante de Planck	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$k_B$	constante de Boltzmann	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$m_e$	masa del electrón	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
$N_A$	constante de Avogadro	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$R$	constante de los gases ideales	$8,31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Hidrógeno: una solución a la crisis energética global

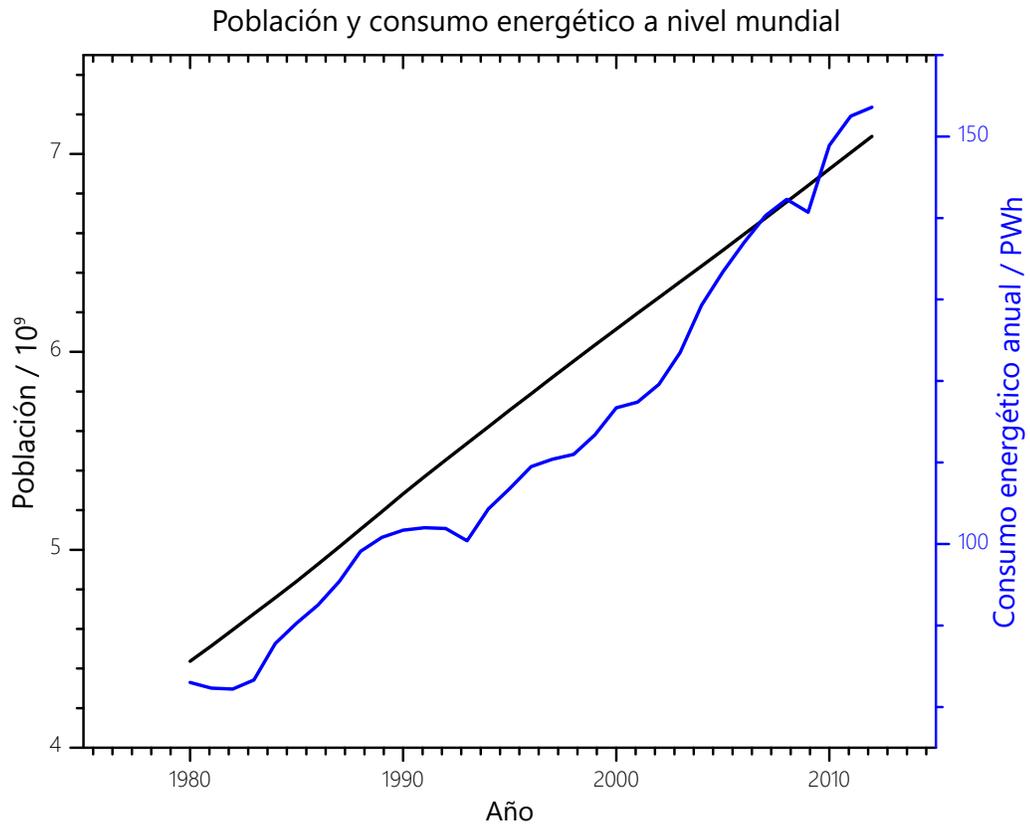
La explosión demográfica ha sido un tema que ha estado presente durante los últimos siglos de la historia de la humanidad. Entre las causas a las que se le atribuyen están: una mayor esperanza de vida en la población, el crecimiento urbano y la industrialización [The World Bank, 2016]. Como dato concreto, la población mundial se ha triplicado desde 1950 hasta el presente año y se espera que continúe creciendo. Acorde a estas proyecciones, se espera que ésta llegue a los 9 mil millones en 2040, y se estanque en 11 mil millones de personas en 2100 [UN DESA, 2013]. Esto, en conjunto con el aumento del crecimiento económico de los países [The World Bank, 2016], ha gatillado un aumento abrupto en el consumo energético global (ver Figura 1.1).

Tal como lo muestra la Figura 1.2<sup>i</sup>, la mayor parte de la energía utilizada actualmente proviene de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). De acuerdo a datos reportados por agencias internacionales, si se mantuviese la tasa de consumo de petróleo del año 2014, se consumirían todas las reservas reportadas del planeta en 53 años [British Petroleum, 2015]. Por otro lado, la combustión de compuestos carbonados trae consigo un alto nivel de emisiones de gases de invernadero hacia la atmósfera, los que son responsables del aumento de la temperatura del planeta [United Nations, 2016].

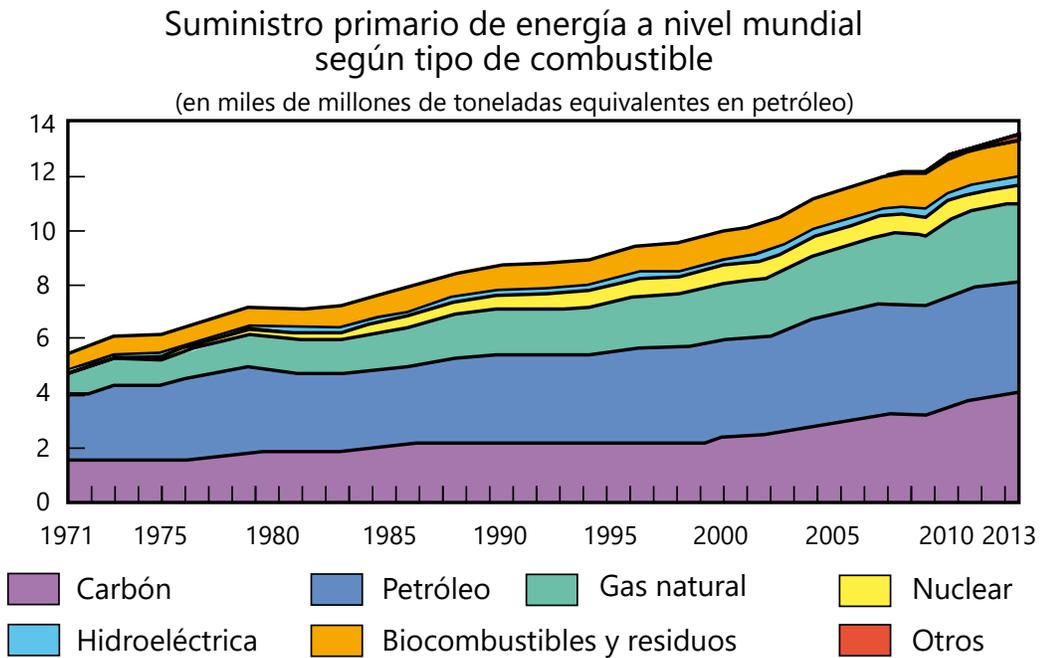
Debido a los antecedentes anteriormente expuestos, es de carácter urgente desarrollar tecnologías que sean capaces de producir energía de manera limpia y sin mayores repercusiones ambientales como las que generan los derivados del petróleo, de manera tal que se pueda asegurar el suministro para la población, como también detener el calentamiento global.

---

<sup>i</sup>El suministro energético primario total es un indicador resultado del balance entre producción neta, importaciones, exportaciones y almacenamiento de combustible durante un período determinado de tiempo [UN DESA, 2013].

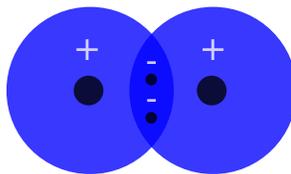


**Figura 1.1:** Población y consumo anual de energía a nivel mundial entre 1980 y 2014 [The World Bank, 2016][United Nations, 2003]



**Figura 1.2:** Suministro primario de energía a nivel mundial entre 1973 y 2013 [International Energy Agency, 2015].

En este contexto surge la alternativa de usar hidrógeno ( $H_2$ ) como combustible. En la Figura 1.3) se muestra la estructura molecular del hidrógeno, cuyas propiedades se resumen en la Tabla 1.1.



**Figura 1.3:** Estructura electrónica de la molécula de hidrógeno. El  $H_2$  es la molécula más simple que existe en la naturaleza y está conformada por dos electrones y dos protones.

**Tabla 1.1:** Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno [NIST, 2016] [US Department of Energy, 2016].

Propiedad	Valor	Unidad
Radio molecular	120	pm
Peso molecular	2,02	$g\ mol^{-1}$
Densidad (a 1 atm 20 y °C)	$8,38 \cdot 10^{-2}$	$kg\ m^{-3}$
Viscosidad dinámica (a 1 atm y 20 °C)	$8,81 \cdot 10^{-5}$	$g\ cm^{-1}s^{-1}$
Punto de ebullición	-253	°C
Rango de inflamabilidad en aire	4 - 75	% en volumen
Temperatura de autoignición en aire	585	°C

Las ventajas del hidrógeno como combustible son las siguientes:

- Su combustión es altamente exotérmica [Tsutsumi, 2009]:



- Su oxidación (reacción 1.1) sólo genera vapor de agua, el cual al ser liberado a la atmósfera llega a las nubes, reingresando al ciclo natural del agua, en contraste a la combustión de materia orgánica que produce, además de agua,  $CO_2$ , que es un gas de invernadero.
- Es un combustible de baja densidad específica, pero con alta densidad de energía, como muestra la Tabla 1.2 en donde es comparado con otros combustibles comunes.
- Se puede convertir su energía química en energía eléctrica a través de una celda de combustible de hidrógeno (CCH) (ellas serán tratadas en detalle en la Sección 1.3).
- Posee un gran futuro como vector energético si se logra perfeccionar su almacenamiento y transporte. Tal como se puede observar en la Tabla 1.1, es un gas inflamable y conformado por moléculas muy livianas y pequeñas, que pueden permear por distintos materiales, dando lugar a fugas desde los tanques de reserva. La comunidad científica

está en búsqueda de formas de almacenaje o conversión de este gas a otros intermedios de poder reductor (por ejemplo, vectores como el ácido fórmico o el N-etil carbazol [Lee, 1999]). Con esto se dispondría de una forma más eficiente de transportar energía a largas distancias, en comparación con las líneas de transmisión eléctrica, ya que éstas sufren pérdidas debido a generación de calor y descargas de alto voltaje. El mejor sistema de transmisión podría llegar a una eficiencia de hasta aproximadamente un 80 % tomando la energía final que llega al consumidor [Grimes *et al.*, 2007].

**Tabla 1.2:** Densidad de energía de distintos combustibles. La densidad volumétrica de los gases fue calculada a presión estándar (1 atm) [Krol y Gratzel, 2012].

Combustible	Densidad gravimétrica /MJ mol <sup>-1</sup>	Densidad volumétrica /MJ dm <sup>-3</sup>
Carbón	24	-
Madera	16	-
Gasolina	44	35
Diesel	46	37
Metanol	20	18
Gas Natural	54	0,036
Hidrógeno	143	0,011

- Es, junto al monóxido de carbono (CO), componente del gas de síntesis, o *syngas*, también conocido como gas de agua. Éste es la materia prima para producir hidrocarburos líquidos (tanto alcanos como alquenos) a partir del proceso de *Fischer-Tropsch* [Spath y Dayton, 2003]:



También puede transformarse en un sinnúmero de compuestos orgánicos, como se puede apreciar en el diagrama de la Figura 1.4. Es relevante mencionar que para obtener el monóxido de carbono del gas de síntesis se puede utilizar el mismo hidrógeno y dióxido de carbono (abundante en el gas de chimeneas) a través de la reacción de intercambio del gas de agua, RDGA, (en inglés *water-gas shift reaction*):

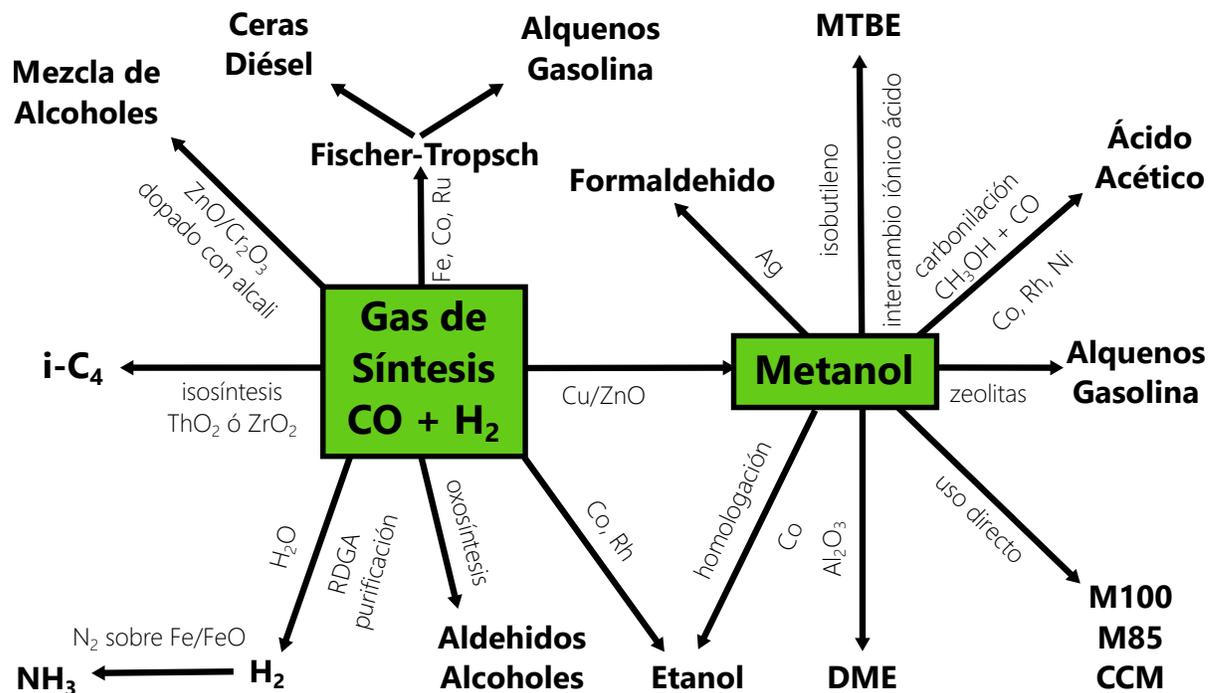


1.4 es reversible y altamente exotérmica, lo que hace que se desplace hacia la izquierda a temperaturas elevadas, y hacia la derecha a bajas temperaturas. [Callaghan, 2006].

En la Tabla 1.3 se listan y clasifican brevemente distintos métodos de producción de hidrógeno [Dincer y Joshi, 2013].

**Tabla 1.3:** Resumen de diversas formas de producción de hidrógeno [Dincer y Joshi, 2013].

<b>Energía primaria</b>	<b>Método de producción de hidrógeno y proceso</b>	<b>Materia prima</b>	<b>Descripción</b>
<b>Eléctrica</b>	Electrólisis	Agua	Descomposición del agua en O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> mediante el paso de corriente.
	Descomposición en arco de plasma	Gas natural	Se circula gas metano (CH <sub>4</sub> ) a través de un arco eléctrico para generar hidrógeno y hollín.
<b>Térmica</b>	Termólisis	Agua	Descomposición térmica del vapor de agua a 2.500 °C.
	Termocatálisis	Craqueo del H <sub>2</sub> S Biomasa	Craqueo termocatalítico del ácido sulfhídrico proveniente del mar o de otros procesos industriales. Conversión termocatalítica a hidrógeno.
	Procesos termoquímicos	Hidrólisis del Agua	Rompimiento de la molécula de agua en sus gases elementales debido a altas temperaturas.
		Gasificación	Conversión de biomasa a gas de síntesis y posterior extracción del hidrógeno.
		Reformado	Conversión de biocombustibles líquidos.
	Rompimiento del H <sub>2</sub> S	Reacciones cíclicas para descomponer la molécula de H <sub>2</sub> S.	
<b>Radiante</b>	Electrólisis	Agua	Paneles fotovoltaicos generan electricidad que se aplica en un electrolizador.
	Fotovoltaica	Agua	especies complejas o moléculas fotosensibles son usados para poder generar hidrógeno a partir del agua.
	Métodos Foelectroquímicos	Agua	Una celda con electrodo(s) fotosensible(s) genera un fotovoltaje que permite la hidrólisis del agua.
	Biofotólisis	Agua	Sistemas biológicos basados en cianobacterias son utilizados para la generación controlada de hidrógeno.
<b>Bioquímica</b>	Fermentación Oscura	Biomasa	Fermentación anaeróbica en ausencia de luz.
	Métodos Enzimáticos	Agua	Utilización de polisacáridos.
<b>Eléctrica + Térmica</b>	Electrólisis a alta temperatura	Agua	Uso de una fuente de calor y electricidad para inducir reacciones químicas cíclicas que en forma neta hidrolizan agua.
	Ciclos termoquímicos híbridos	Combustibles fósiles	Craqueo termocatalítico con posterior captura del CO <sub>2</sub> emitido.
<b>Eléctrica + Radiante</b>	Gasificación del carbón	Agua	Conversión a gas de síntesis con posterior captura del CO <sub>2</sub> (con consumo de energía eléctrica).
	Reformado de combustibles fósiles	Combustibles fósiles	Conversión a gas de síntesis con posterior captura del CO <sub>2</sub> (con consumo de energía eléctrica).
<b>Eléctrica + Radiante</b>	Fotoelectrólisis	Agua	Utilización de fotoelectrodos y además una fuente externa de electricidad.
<b>Bioquímica + Térmica</b>	Digestión termofílica	Biomasa	Digestión asistida por energía térmica para el calentamiento inicial.
	Biofotólisis	Agua, biomasa	Utilización de microorganismos para fotogenerar hidrógeno.
<b>Radiante + Bioquímica</b>	Fotofementación	Biomasa	Proceso de fermentación facilitado por la exposición a la luz solar.
	Fotosíntesis sintética	Agua, biomasa	Moléculas diseñadas y asociadas en sistemas para imitar la fotosíntesis y producir hidrógeno.



**Figura 1.4:** Productos que pueden obtenerse desde el gas de síntesis, y los catalizadores y procesos empleados en cada paso (para mayor información sobre el significado de las siglas utilizadas ir al listado de abreviaciones utilizadas presentado en la página 1).

## 1.2. Radiación solar

El sol es una estrella clasificada como enana amarilla, conformada en aproximadamente tres cuartas partes por hidrógeno (casi todo el resto es helio) en estado plasma. Dentro del sol ocurren reacciones de fisión nuclear que liberan energía a una tasa de  $3,86 \cdot 10^{26} \text{ W}$ , lo que equivale a una tasa de conversión de 4 millones de toneladas de materia en energía por segundo. Se calcula que la temperatura interna del sol es cercana a  $1,5 \cdot 10^7 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que en su superficie es cercana a los  $6.000^\circ\text{C}$  [National Aeronautics and Space Administration, 2016]. Esta energía es disipada en forma de radiación electromagnética.

Para poder cuantificar adecuadamente la radiación solar que llega al planeta Tierra es necesario primero definir algunas magnitudes físicas:

1. Irradiancia ( $\epsilon_r$ ): es la potencia emitida en forma de radiación electromagnética por unidad de superficie de un cuerpo emisor. En el sistema internacional se mide en  $\text{W m}^{-2}$ .
2. Radiancia ( $L_r$ ): se define como la irradiancia por unidad de ángulo sólido. En el sistema internacional se mide en  $\text{W m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ . Recordar que un estereoradián (sr) es el ángulo sólido que subtende una superficie de  $1 \text{ m}^2$  de una esfera de radio  $1 \text{ m}$  visto desde el centro de ella. El ángulo sólido completo es de  $4\pi$ .
3. Intensidad radiante ( $I_r$ ): es la potencia irradiada por un cuerpo por unidad de ángulo

sólido. En el sistema internacional se mide en  $W\ sr^{-1}$ .

4. Irradiancia espectral ( $B_\lambda$ ): irradiancia por unidad de longitud de onda. El sentido físico de la irradiancia espectral es que al ser integrada en un intervalo de longitudes de onda se obtiene la irradiancia atribuida exclusivamente a ese rango de radiación. En el sistema internacional se mide en  $W\ m^{-3}$ .

La ley de Planck modela la irradiancia espectral de un cuerpo negro que tiene una temperatura  $T$  según la siguiente expresión:

$$B_\lambda = \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (1.5)$$

En la periferia de la atmósfera la irradiancia promedio del Sol es de  $1.366,1\ W\ m^{-2}$  según lo reportado por [Chen *et al.*, 2013].

En la Figura 1.5 se puede observar cómo es la radiancia espectral del sol al ser simulado como un cuerpo negro. En realidad, la radiación que llega a la tierra difiere de la modelada por la Ecuación 1.5 puesto que la atmósfera terrestre absorbe ciertas longitudes de onda debido a reacciones fotoquímicas como la del oxígeno ( $O_2$ ) y del ozono ( $O_3$ ) [Chang, 2010]:

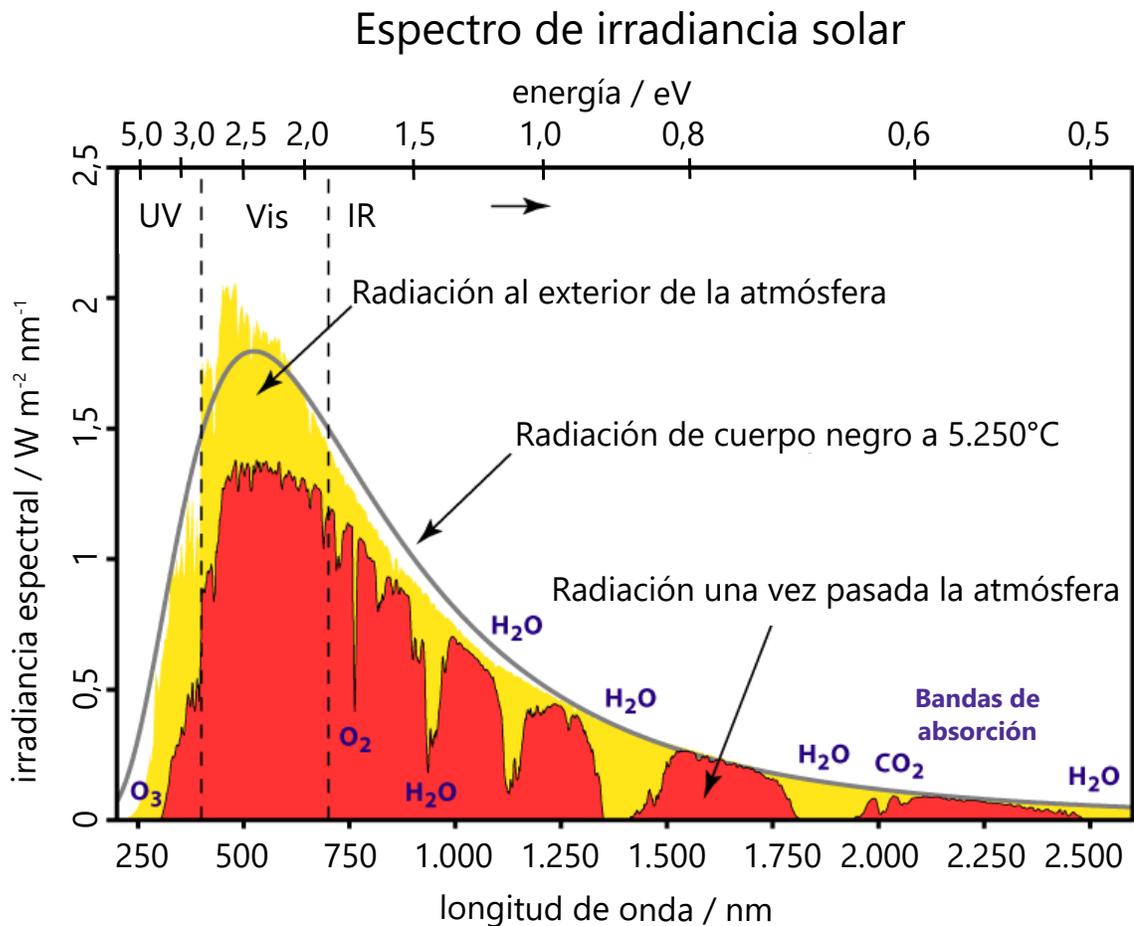


La Reacción 1.6 de fotodisociación requiere longitudes de onda menores a 240 nm, en el rango ultravioleta (para mayor información respecto al espectro electromagnético y el detalle de los segmentos en los que se divide, ir al Anexo A). Los radicales oxígeno, formados a partir de esta reacción, atacan otras moléculas de  $O_2$ , convirtiéndolas en ozono (Reacción 1.7). Esto requiere que la energía en exceso producto de la exotermicidad de la reacción sea absorbido por una especie inerte ( $M$ ) (como lo puede ser el  $N_2$ ), evitando así la ruptura espontánea de la molécula de  $O_3$ . Adicionalmente, el ozono requiere longitudes de onda entre 200 nm y 300 nm para descomponerse según la Reacción 1.8.

Estas reacciones ocurren en la estratósfera en lo que se conoce como la capa de ozono. Esta capa mediría 3 mm de espesor si se llevase a condiciones estándar de presión y temperatura. A pesar de su delgadez, esta capa protege al planeta Tierra de la radiación UV, como se puede ver en la Figura 1.5.

De manera similar al oxígeno y el ozono, el agua y el dióxido de carbono presentes en la atmósfera también son responsables de la absorción de radiación de determinadas longitudes de onda, en el rango infrarrojo (IR), las cuales excitan a dichas moléculas al tener energía similar a la de sus modos vibracionales (ver Figura 1.5). El  $CO_2$  tiene la propiedad de absorber radiación IR, para después emitirla pero con frecuencias menores, convirtiéndose la diferencia entre la energía absorbida y la liberada en un aumento de su temperatura, calentando la atmósfera y produciendo así el denominado efecto invernadero [University Corporation for Atmospheric Research, 2012]. También la interacción con partícu-

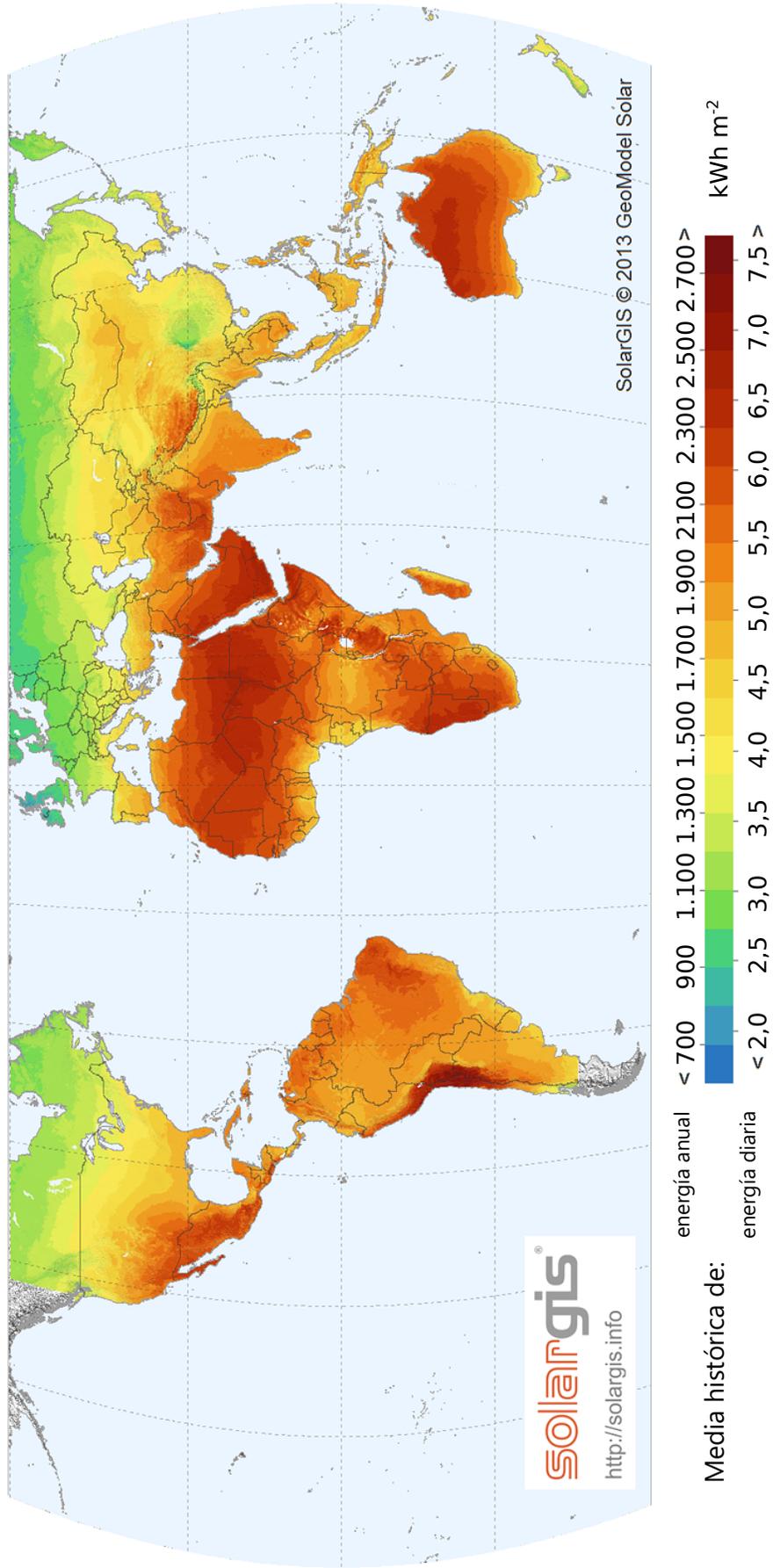
las suspendidas en el aire influyen en el espectro final de irradiancia en la superficie, ya sea absorbiendo o reflejando la luz.



**Figura 1.5:** Espectro de radiación solar en la Tierra  
[American Society for Testing and Materials (ASTM) , 2016].

La radiación solar llega con distinta intensidad a distintos puntos del planeta, y esto se debe a diferentes motivos:

- El ángulo sólido que cubre la Tierra vista desde el Sol decrece cuadráticamente con la distancia que los separa. Por ende, la irradiancia en un mismo punto geográfico varía a lo largo del año. El máximo promedio en todo el planeta es de  $1.435 W m^{-2}$  durante el perihelio (enero), mientras que el mínimo promedio es de  $1.345 W m^{-2}$  durante el afelio (julio).
- En el Ecuador la irradiancia es mayor que en latitudes mayores (más cerca de los polos) puesto que los haces de luz inciden de manera más perpendicular.
- Debido a los distintos climas, se tiene mayor o menor nubosidad, la cual es responsable de absorber parte de esta radiación.



**Figura 1.6:** Mapa de energía solar promedio recibida diaria y anualmente por metro cuadrado .

En vista de lo anterior, el espectro de radiación solar es ligeramente distinto dependiendo de cada lugar del planeta, como se muestra en la Figura 1.6. Para poder estandarizar mediciones, la comunidad científica mundial ha convenido utilizar un espectro de referencia. Se define el número MA (masa de aire, del inglés *air mass*) como un valor que se relaciona con la distancia recorrida por la radiación a través de la atmósfera.

Por ejemplo, MA 1 se interpreta como el espectro que llega a la Tierra a nivel del mar cuando el sol está en posición normal. Se define particularmente el valor MA 0 como el espectro al exterior de la Tierra a una distancia de 1 unidad astronómica ( $1,50 \cdot 10^{11}$  m) del Sol.

El número MA varía entre 0 y hasta valores mayores a 5 dependiendo de las circunstancias anteriormente mencionadas. Puede ser calculado a partir del ángulo cenital del Sol (ángulo entre la posición sobre el observador y un objeto en el cielo; es 0 si éste está directamente sobre la cabeza del observador, y es de  $90^\circ$  si el Sol se sitúa sobre el horizonte) a partir de la siguiente expresión:

$$MA\# = \frac{1}{\cos \theta_{cnt}} \quad (1.9)$$

Por convención se recomienda la utilización del espectro MA 1,5; el cual se registra a una latitud de  $37^\circ$  (latitud promedio de Estados Unidos continental) en un plano inclinado  $37^\circ$  respecto a la horizontal que da hacia el sol. Respecto a su irradiancia total, se acepta que sea  $1.000 \text{ W m}^{-2}$ , según lo acordado en el programa de *US Photovoltaics* de 1977 [Chen *et al.*, 2013].

Se considera además que la radiación es completamente directa, lo que quiere decir que no hay nubes o sólidos suspendidos que interfieran su paso. Para las referencia tipo G (de global) se considera la fuente de luz, tanto directa como difusa (proveniente de las nubes o de cuerpos en la superficie que puedan reflejarla), colectada en un campo de vista de  $180^\circ$ . Para esta referencia el 90 % de la intensidad de la radiación es directa y 10 % es difusa. El espectro MA 1,5 está disponible para todo público en el sitio web <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.

### 1.3. Celdas electroquímicas y producción de hidrógeno

Tomando en cuenta lo necesario que es el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de combustibles alternativos al carbón, gas y petróleo; las grandes ventajas que tendría utilizar hidrógeno como fuente de energía, y el gran potencial que tiene el país, al tener una de las zonas con mayor cantidad de energía solar recibida por metro cuadrado al año en el Norte Grande de Chile (ver Figura 1.6), resulta interesante estudiar formas de producción de hidrógeno a partir de agua utilizando la energía de la luz solar.

Una de estas formas es utilizar una celda electroquímica para promover la electrólisis de

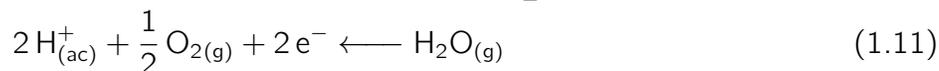
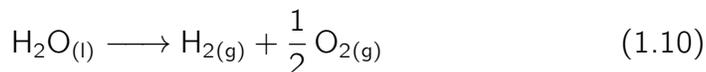
agua usando energía solar.

Una celda electroquímica consiste en a lo menos dos conductores eléctricos (electrodos) conectados por una solución conductora iónica (electrolito), o en su defecto, una membrana. Los electrodos están conectados entre sí externamente, de manera tal que puede establecerse un circuito eléctrico con flujo de corriente.

En una celda electroquímica ocurren reacciones de óxido-reducción. Las dos semireacciones, de oxidación (pérdida de electrones) y de reducción (ganancia de electrones), ocurren en la interfase electrolito/ánodo (+) y electrolito/cátodo (-), respectivamente. Los electrones transferidos desde la especie oxidada a la especie reducida circulan desde el ánodo hacia el cátodo a través de un cable conductor.

En una celda electrolítica se aplica una diferencia de potencial externa (trabajo eléctrico), para forzar una reacción química no espontánea. Si éste trabajo eléctrico se genera parcial o completamente a partir de energía radiante, la celda se denomina fotoelectroquímica (CFE).

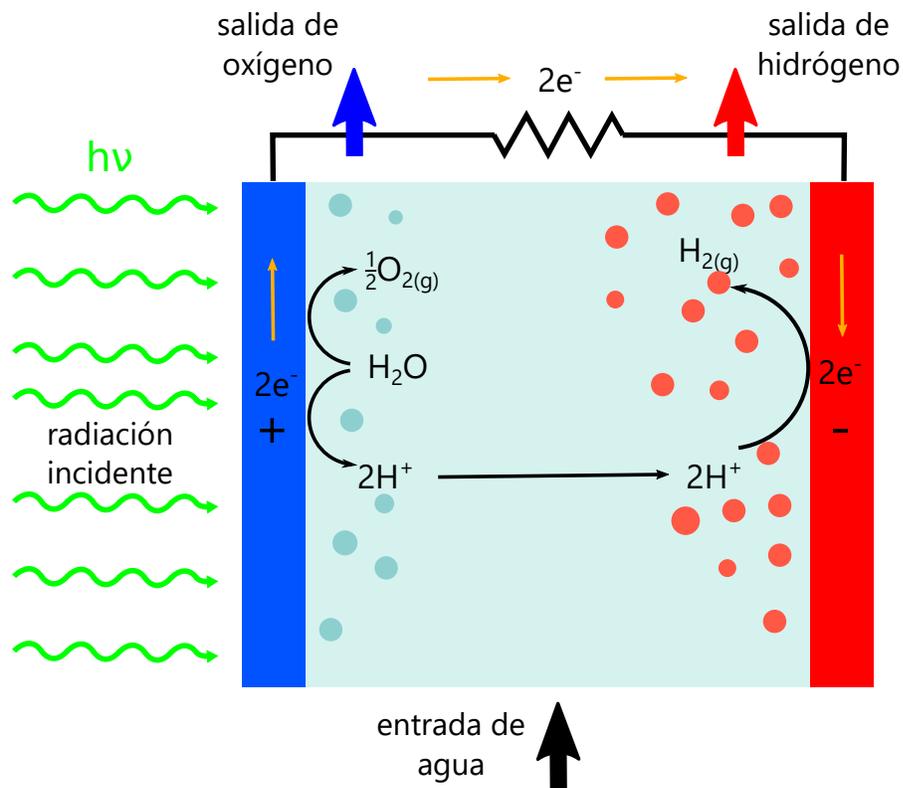
Una CFE tiene la particularidad de tener uno o ambos electrodos fabricados con un material semiconductor fotosensible. A modo de ejemplo, en la Figura 1.7 se muestra un diagrama simplificado del funcionamiento de una CFE para la hidrólisis del agua. En esta celda, las reacciones: global (1.10), anódica (1.11) y catódica (1.12) son las siguientes:



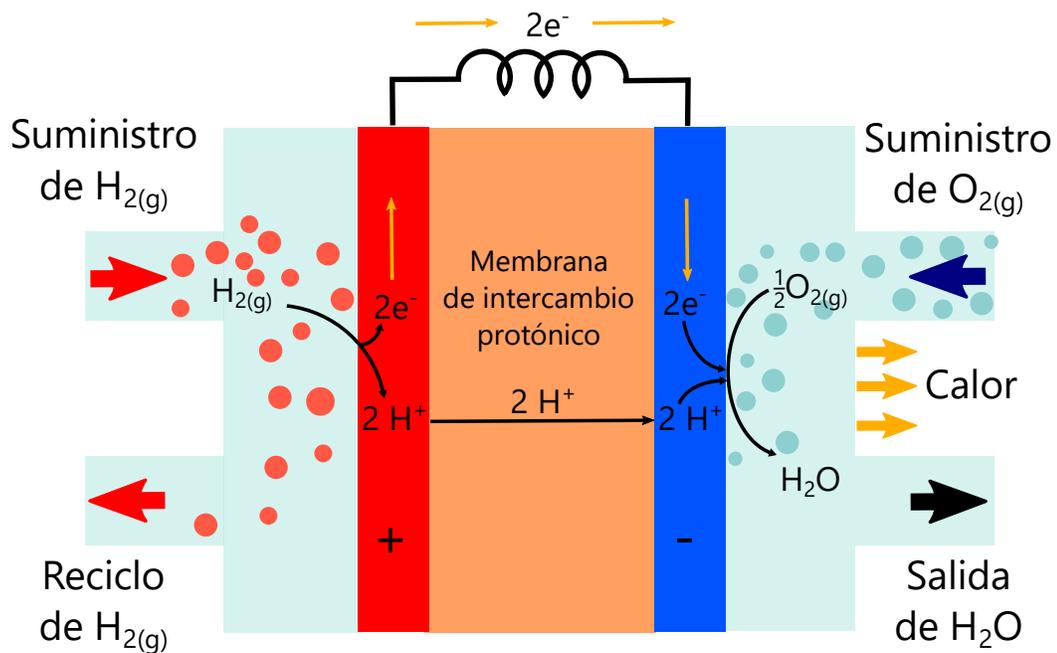
De esta manera, a partir de agua se pueden obtener  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  de forma separada, ya que evolucionan en distintos electrodos.

El hidrógeno puede ser usado posteriormente para producir energía eléctrica en una celda de combustible de hidrógeno (CCH) como la esquematizada en la Figura 1.8. Las reacciones en una CCH son análogas a las de una CFE pero ocurren en sentido inverso, de manera tal que la reacción global ocurre de manera espontánea, y parte de la energía liberada se emplea para que fluya corriente en un circuito externo.

Utilizando CFE's y CCH's se puede producir  $\text{H}_2$  y energía utilizando la luz solar. El gas producido durante días soleados puede ser almacenado para poder utilizarlo en períodos de oscuridad o de menor irradiancia, tales como los días nublados o durante la noche. Esta tecnología complementa al uso de los paneles fotovoltaicos, los cuales sólo pueden producir energía para la demanda inmediata, o para su almacenamiento en baterías (las cuales tienen un ciclo de vida limitado).

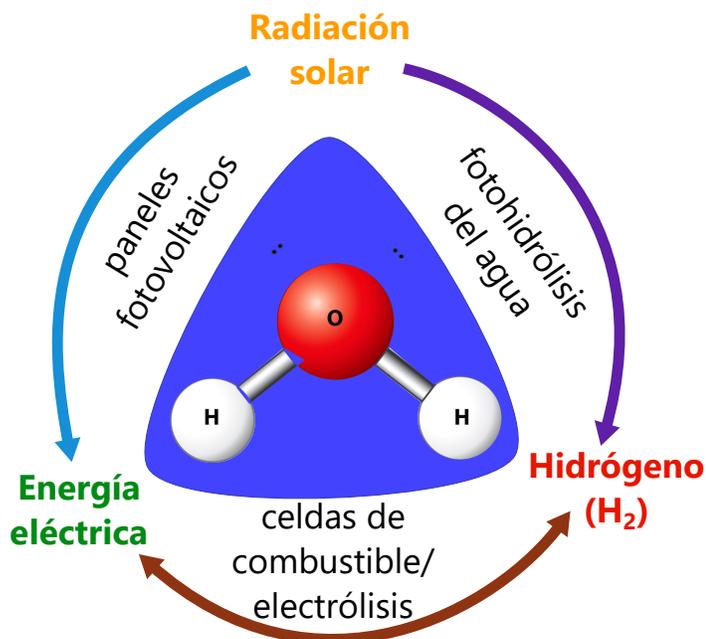


**Figura 1.7:** Esquema simplificado del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica (CFE) para la hidrólisis del agua. En este caso, para ejemplificar, el electrodo fotosensible es el ánodo.



**Figura 1.8:** Esquema simplificado del funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno (CCH) [Hydrogen London, 2016].

En la Figura 1.9 se muestra al hidrógeno como una propuesta de vector energético, o sea, una forma de convertir la energía radiante, proveniente del sol, en química, almacenada en los enlaces H–H, y ésta última en eléctrica (producto final). Es importante recalcar que en esta propuesta hay un ciclo cerrado de agua, ya que se utiliza ésta para producir el combustible, pero a la vez se genera como producto de la reacción en la CCH. De esta manera, el hidrógeno almacena energía producida de manera sustentable.

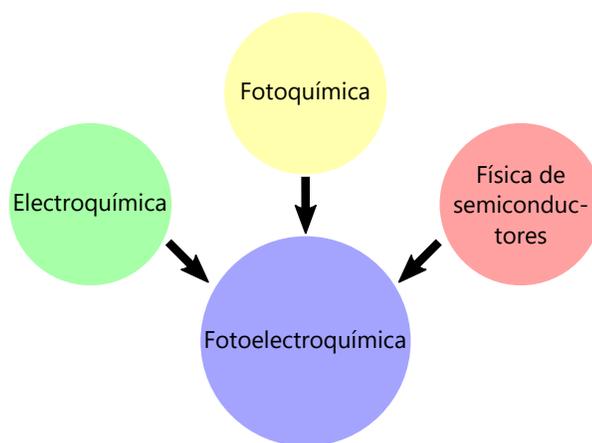


**Figura 1.9:** Triángulo de conversión de la energía solar en electricidad - para su uso directo - o en energía química - para su almacenamiento.

# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos

Para poder comprender el funcionamiento de una CFE es necesario tener nociones de tres tópicos: electroquímica, fotoquímica y física de semiconductores, como se indica en la Figura 2.1. La finalidad de este capítulo es entregar los fundamentos necesarios para el desarrollo de este trabajo de investigación.



**Figura 2.1:** Disciplinas en las que se basa la fotelectroquímica.

En primera instancia se abordarán las nociones de electroquímica, tanto termodinámicas como cinéticas, para poder comprender la naturaleza de las reacciones de electrodeposición asociadas a la fabricación del fotoánodo y las de hidrólisis del agua. Posteriormente, se exponen los fundamentos de semiconductores, ya que el o los electrodos fotosensibles de una CFE están hechos de este tipo de material, y sus propiedades particulares son las que confieren a la celda el poder de absorber la energía radiante. Luego se abordarán temas de fotoquímica, para comprender la naturaleza de interacción entre radiación y materia. Finalmente, las tres áreas se entrelazan al esbozar los conceptos de fotelectroquímica, que son las que cimientan el funcionamiento de la CFE para la hidrólisis del agua.

## 2.1. Electroquímica

### 2.1.1. Fundamentos termodinámicos de electroquímica

#### 2.1.1.1. Espontaneidad de una reacción en una celda electroquímica

Las reacciones químicas se rigen por las leyes de la termodinámica, y entre ellas se incluye el hecho de que la entropía de un sistema aislado siempre va en aumento (segunda ley). Por esto, se define la función de Gibbs ( $G$ ) como el criterio de espontaneidad (si ocurre de manera natural o no) para un proceso a temperatura y presión constantes, en un sistema en donde la única forma de trabajo que puede realizarse es de expansión/compresión volumétrica.

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (2.1)$$

Para cumplirse la segunda ley de la termodinámica debe ocurrir que:

$$dG_{T,p} = dH - TdS \leq 0 \quad (2.2)$$

Particularmente, en el equilibrio:

$$dG_{T,p} = 0 \quad (2.3)$$

Ahora bien, para una reacción química genérica:



que sucede a presión y temperatura fijas se puede escribir el cambio en la función de Gibbs asociada a ella en determinado instante como la suma de contribuciones de potenciales químicos de cada una de las  $i$  especies involucradas:

$$\Delta G_{rxn} = G_{productos} - G_{reactantes} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.5)$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico que acompaña a cada especie en 2.4, el cual tiene signo positivo para productos y negativo para reactantes y  $\mu_i$  es el potencial químico de la especie, el cual se puede expresar como función de la temperatura y de la actividad del compuesto:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left( \frac{a_i}{a_i^\circ} \right) \quad (2.6)$$

donde  $\mu_i^\circ$  es el valor del potencial químico cuando la actividad es  $a_i^\circ$ .

Juntando 2.5 con 2.6 se obtiene:

$$\Delta G_{rxn} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \left( \prod_i \left( \frac{a_i}{a_i^\circ} \right)^{\nu_i} \right) \quad (2.7)$$

En base a lo anterior, se definen la energía libre estándar de reacción y el cociente de

reacción, respectivamente como:

$$\Delta G_{rxn}^o = \sum_i \nu_i \mu_i^o \quad (2.8)$$

$$Q = \prod_i \left( \frac{a_i}{a_i^o} \right)^{\nu_i} \quad (2.9)$$

resultando finalmente la expresión:

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_{rxn}^o + RT \ln Q \quad (2.10)$$

Como en el equilibrio se cumple 2.3,  $\Delta G_{rxn} = 0$ , entonces a una determinada temperatura el valor de Q es único y se conoce como la constante de equilibrio de la reacción:  $K_{eq}$ .

$$\Delta G_{rxn}^o = -RT \ln K_{eq} \quad (2.11)$$

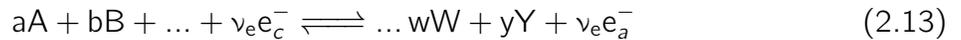
Inicialmente se hizo hincapié en el hecho de que para que estas ecuaciones sean ciertas sólo debe existir trabajo de expansión volumétrica. Particularmente, en los sistemas electroquímicos las distintas fases están a distintos potenciales eléctricos. Para que las reacciones de óxido reducción ocurran dentro de una celda, debe haber reacomodo de cargas, proceso que conlleva la realización de trabajo eléctrico.

Para poder caracterizar el equilibrio en este tipo de sistemas es necesario definir una magnitud análoga al potencial químico pero que incluye el efecto del potencial eléctrico  $\phi$ : el potencial electroquímico ( $\tilde{\mu}$ ). Para una especie i en una fase  $\alpha$  se define como:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha \equiv \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (2.12)$$

en donde  $z_i$  es el número de carga de la especie i, F es la constante de Faraday, y  $\phi^\alpha$  es el potencial eléctrico de la fase  $\alpha$ . Como el trabajo eléctrico está dado por  $q \cdot d\phi$ , la energía por mol de especie queda bien representada por  $\tilde{\mu}_i^\alpha$ .

Ahora bien, si se tiene un proceso electroquímico que ocurre en una celda electroquímica (con un cátodo y un ánodo en contacto mediante un conductor, sumergidos en una solución con electrolitos) en la cual, se tienen múltiples semireacciones de oxidación y reducción, el total de electrones cedidos por las especies oxidadas debe ser igual al recibido por las especies reducidas. La reacción neta de la celda está dada por:



en donde  $\nu_e$  es el número de moles de electrones transferidos desde el ánodo hacia el cátodo para la reacción global. Si el sistema es cerrado, el criterio de espontaneidad estaría dado por:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i \leq 0 \quad (2.14)$$

y en particular en el equilibrio:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (2.15)$$

si sacamos de la suma los dos términos asociados a los electrones en el cátodo y ánodo (la sumatoria con apóstrofe representa a la suma de todos los  $\tilde{\mu}_i$  de especies distintas a electrones):

$$\sum_i' \nu_i \tilde{\mu}_i + \nu_e (\tilde{\mu}_{e_a^-} - \tilde{\mu}_{e_c^-}) = 0 \quad (2.16)$$

utilizando la definición de potencial electroquímico, reemplazando el número de carga del electrón por -1, y los potenciales del cátodo y el ánodo por  $\phi = E_c$  y  $\phi = E_a$ , respectivamente:

$$\sum_i' \nu_i (\mu_i + q_i F \phi) + \nu_e (\mu_{e_a^-} - F E_a) - \nu_e (\mu_{e_c^-} - F E_c) = 0 \quad (2.17)$$

Se debe considerar el hecho de que en una fase conductora en equilibrio, el potencial eléctrico es el mismo en todos lados, puesto que si no lo fuera, habría movimiento neto de cargas (positivas a zonas de menor, y negativas a zonas de mayor potencial) y el sistema no estaría en equilibrio [Oldham *et al.*, 2011].

Si adicionalmente, la presión, temperatura y composición son invariantes, entonces el potencial químico de cada especie en dicha fase se mantiene constante. Esto implica que:  $\mu_{e_a^-} = \mu_{e_c^-}$ . Reacomodando:

$$\sum_i' \nu_i (\mu_i + q_i F \phi) = -\nu_e F (E_c - E_a) \quad (2.18)$$

Además, si todas las reacciones suceden en la misma fase, el potencial es el mismo para todos las especies distintas a los electrones. También se tiene que la suma de la cargas de los reactantes debe ser igual a la de los productos [Levine, 2008]. Por estos dos motivos se anula el segundo término de la sumatoria, resultando:

$$\sum_i' \nu_i \mu_i = -\nu_e F (E_c - E_a) \quad (2.19)$$

El término de la izquierda se conoce como  $\Delta G_{rxn}$ :

$$\Delta G_{rxn} = \sum_i' \nu_i \mu_i \quad (2.20)$$

Por otro lado, la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo se conoce como la fuerza electromotriz (FEM) de la celda ( $\mathcal{E}$ ):

$$\mathcal{E} = E_c - E_a \quad (2.21)$$

Con lo anterior, la Ecuación 2.19 equivale a:

$$\Delta G_{rxn} = -\nu_e F \mathcal{E} \quad (2.22)$$

De esto se pueden desprender los siguientes hechos, siempre y cuando se mantenga la

reversibilidad del proceso:

- Una reacción redox espontánea ( $\Delta G_{rxn} < 0$ ) provocará una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Mientras más alejada del equilibrio esté la reacción, mayor será la FEM.
- Cuando la reacción química llega al equilibrio la FEM es 0.
- Si se fuerza una diferencia de potencial en donde el potencial anódico es más positivo que el catódico, entonces ocurrirá una reacción, pese a que no sea espontánea por sí sola.

Ahora bien, existen algunos ajustes a esta ecuación, debido a ciertas irreversibilidades:

- Las interfaces tienden a generar una diferencia de potencial cuando ambas fases son conductoras, para minimizar la energía. Esto se conoce como potencial de juntura ( $\mathcal{E}_j$ ). Los potenciales de juntura son del orden de decenas de milivoltios [Compton y Banks, 2011].
- Para que la reacción sea reversible, tanto reactantes como productos deben estar presentes en cada electrodo [Levine, 2008].

### 2.1.1.2. Potencial de equilibrio y ecuación de Nernst

Las reacciones electroquímicas tienen la propiedad de ser la suma de semireacciones de oxidación y de reducción. Cada semireacción puede ser tratada de manera individual al introducirse el concepto de potencial de equilibrio.

En el caso hipotético de que en un electrodo ocurra sólo una semireacción genérica, ya sea de oxidación o de reducción, ésta puede ser escrita por convención, con los electrones al lado izquierdo, como:



Se definen  $\Delta G_{semirxn}^o$  y el  $\Delta G_{semirxn}$  de la semireacción, de forma análoga a la que se utilizó para la reacción neta (sin considerar el potencial químico de los electrones):

$$\Delta G_{semirxn}^o = \sum_i \nu_i \mu_i^o \quad (2.24)$$

$$\Delta G_{semirxn} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.25)$$

Mediante una deducción análoga a la expuesta desde las Ecuaciones 2.5 hasta 2.10, se llega a que también para este caso se cumple que:

$$\Delta G_{semirxn} = \Delta G_{semirxn}^o + RT \ln Q \quad (2.26)$$

Se define el potencial de equilibrio de esta semireacción ( $E_N$ ) como:

$$E_N = -\frac{\Delta G_{semirxn}}{\nu_e F} \quad (2.27)$$

y también el potencial estándar de ella como:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_{\text{semirxn}}^\circ}{\nu_e F} \quad (2.28)$$

$E^\circ$  debe ser definido respecto a una referencia. En el sistema internacional tanto  $E$  como  $E^\circ$  se miden en voltios ( $1V = 1J C^{-1}$ ). Si se toma la Ecuación 2.10 y se dividen ambos lados de la ecuación por  $-\nu_e F$ , y usando 2.27 y 2.28 se llega a lo que se conoce como la Ecuación de Nernst [Compton y Banks, 2011] (por esto a  $E_N$  se le conoce también como potencial de Nernst):

$$E_N = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q \quad (2.29)$$

Algunas consideraciones respecto a  $E_N$ :

- Una semireacción con un valor de  $E_N$  más positivo tiende a ocurrir de izquierda a derecha (es decir, en el sentido de reducción) de manera espontánea.
- Por el contrario, mientras más negativo sea  $E_N$ , la reacción tiende a ocurrir de derecha a izquierda (es decir, en el sentido de la oxidación) de manera espontánea.
- en el equilibrio  $\Delta G_{\text{semirxn}} = 0$ , lo que implica que  $E_N = 0$ , resultando:

$$E^\circ = \frac{RT}{n_e F} \ln K_{\text{eq}} \quad (2.30)$$

- La FEM en una celda galvánica está dada por la diferencia entre los potenciales de Nernst de las semireacciones catódica y anódica:

$$\mathcal{E} = E_{N,c} - E_{N,a} \quad (2.31)$$

- $E_N$  para un electrodo tiene un determinado valor según la composición del sistema. Como en él ocurre una reacción química, hay cambio en las actividades de las especies involucradas en todo momento, y por ende  $E_N$  varía en el tiempo hasta que se llega a un estado de equilibrio.

### 2.1.1.3. Función de Gibbs de formación y electrodo de hidrógeno estándar

Se define la función de Gibbs de formación de una especie  $i$ ,  $\Delta G_{f,i}$ , como el valor de  $\Delta G_{rxn}$  de la reacción de síntesis de dicha especie desde sus elementos en estado estándar [Oldham *et al.*, 2011]. La utilidad de esta energía es poder calcular  $\Delta G_{rxn}$  de cualquier reacción química si se tienen los valores de  $\Delta G_{f,i}$  de cada reactante y producto, y sus respectivos coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ , utilizando la ecuación:

$$\Delta G_{rxn} = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i} \quad (2.32)$$

Las  $\Delta G_f^\circ$  de los elementos en sus estados alotrópicos más estables son iguales a 0, ya que estos son utilizados como referencia. Las energías libres de formación de los iones también deben ser comparadas con una referencia que posea carga. Se le asigna al protón,  $H^+$ , el valor  $\Delta G_{f,H^+}^\circ = 0$ . También se necesita una referencia negativa, la cual es el electrón:  $\Delta G_{f,e^-}^\circ = 0$ .

Si se toma en cuenta lo anterior, la semireacción:



tiene  $\Delta G_{\text{semirxn}}^{\circ} = \frac{1}{2}\Delta G_{f,\text{H}_2}^{\circ} - \Delta G_{f,\text{H}^+}^{\circ} - \Delta G_{f,\text{e}^-}^{\circ} = 0$ . Si se utiliza la Ecuación 2.28 se llega a que:

$$E_{\text{N,H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \quad (2.34)$$

Lo anterior quiere decir que, dadas las convenciones de energía libre de formación, se le asigna a la semireacción de reducción de protones en hidrógeno el valor de 0 V en la escala de potencial. Si esta semireacción ocurre en un electrodo de una celda electroquímica con actividades unitarias para los protones (pH=0) y para el hidrógeno (fugacidad de 1 atm), se conoce a éste como un electrodo de hidrógeno estándar (EHE).

#### 2.1.1.4. Coeficientes de actividad y potencial formal de una semireacción

Como la actividad de una especie depende de su estado de agregación (si es un sólido, líquido, soluto, gas), se puede escribir sin pérdida de generalidad que:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (2.35)$$

en donde  $m_i$  es un parámetro que es igual a [Levine, 2008]:

- la concentración molar si es un soluto.
- la presión parcial en atmósferas, si es un gas.
- 1 si es un sólido, un líquido puro o un solvente en una solución diluida.

$\gamma_i$  es un parámetro de corrección que es igual a [Levine, 2008]:

- el coeficiente de fugacidad para un gas real. Si es un gas que se comporta idealmente, entonces es igual a 1.
- un coeficiente de actividad para solutos, que se puede expresar en función de la fuerza iónica de la solución:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (2.36)$$

$I_m$  es la suma de la contribución de las concentraciones molares de todas las especies presentes ponderadas por el cuadrado de su número de carga. El coeficiente de actividad también varía con la temperatura y parámetros electrostáticos. Si es una especie muy diluida, entonces este valor tiende a la unidad. Los valores de los coeficientes de actividad de solutos iónicos pueden ser obtenidos de manera aproximada según distintos modelos, cada cual válido para diferentes rangos de  $I_m$  [Stumm y Morgan, 1996], como por ejemplo: ley de Debye-Hückel ( $I_m \leq 10^{-2,3}$ ), ley de Debye-Hückel extendida ( $I_m \leq 10^{-1}$ ), ecuación de Güntelberg ( $I_m \leq 10^{-1}$  para solutos múltiples) o ecuación de Davies ( $I_m \leq 0,5$ )

Si dentro del cociente de reacción (dado por la Ecuación 2.9), se expresa cada actividad

según la Ecuación 2.35, se puede descomponer  $Q$  en un producto entre  $Q_\gamma$  y  $Q_m$ :

$$Q = \underbrace{\prod_i \left( \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} \right)^{\nu_i}}_{Q_\gamma} \underbrace{\prod_i \left( \frac{m_i}{m_i^\circ} \right)^{\nu_i}}_{Q_m} = Q_\gamma Q_m \quad (2.37)$$

Así, si se toma el supuesto de que los coeficientes de actividad de las especies participantes en la semireacción se mantienen aproximadamente constantes, la expresión para la ecuación de Nernst se puede escribir como la suma de dos términos: uno constante, que engloba el estado estándar y los  $\gamma_i$ , denominado ( $E^{\circ'}$ ) y otro que varía con las concentraciones de los solutos y presiones parciales de los gases (que son magnitudes medibles y dependientes del grado de avance de la reacción):

$$E_N = \underbrace{E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q_\gamma}_{E^{\circ'}} - \frac{RT}{n_e F} \ln Q_m = E^{\circ'} - \frac{RT}{n_e F} \ln Q_m \quad (2.38)$$

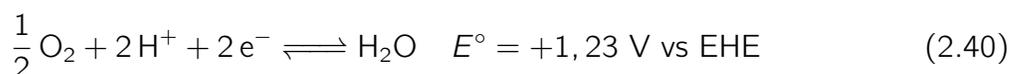
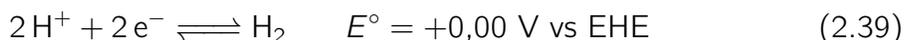
El valor  $E^{\circ'}$  recibe el nombre de potencial formal estándar de reducción [Compton y Banks, 2011].

### 2.1.2. Estabilidad redox de especies en solución acuosa: Diagramas de Pourbaix y Latimer

Los distintos elementos químicos se combinan entre sí y forman moléculas, ya que es una forma de minimizar la energía del sistema. Las especies ácidas son más estables a pH bajo, mientras que las especies con carácter básico lo son a pH alto. Lo mismo ocurre con las especies oxidadas, son termodinámicamente más estables en ambientes oxidantes, y esto sucede cuando la fase está a un potencial más positivo. Por su lado, las especies reducidas son estables en ambientes reductores, es decir, con potenciales más negativos.

El diagrama de Pourbaix es un gráfico de potencial versus pH, que muestra zonas de estabilidad termodinámica de distintas especies a concentraciones formales y temperatura fijas. Que una especie aparezca en una región del diagrama no implica que ésta sea la única existente, sino que es la forma estable más abundante.

Por otro lado, como esta especiación ocurre en solución acuosa, se debe tener en cuenta el carácter oxidante y reductor que tiene el agua:



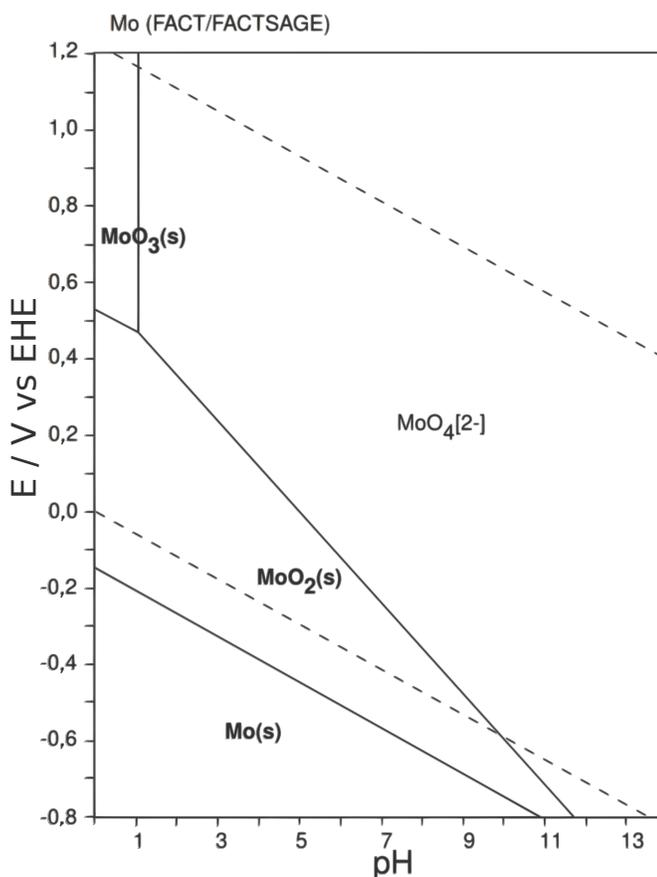
De las ecuaciones de Nernst para cada una de estas semireacciones se llega a que, a 298

K y 1 atm, y con actividades distintas a la unidad:

$$E_{N,H^+/H_2}/(V \text{ vs EHE}) = 0,00 - 0,0591 \text{ pH} \quad (2.41)$$

$$E_{N,O_2/H_2O}/(V \text{ vs EHE}) = 1,23 - 0,0591 \text{ pH} \quad (2.42)$$

En el diagrama se suelen graficar las rectas 2.41 y 2.42. Ambas son paralelas entre sí y delimitan una zona que se conoce como el campo de estabilidad del agua, como se puede ver en el diagrama de ejemplo de la Figura 2.2). Si las condiciones experimentales están entre las dos rectas, entonces la especie no reacciona con el agua transfiriendo electrones. Si las condiciones están sobre el cinturón de estabilidad, el agua se oxida (sucede la Reacción 2.40 hacia la izquierda), reduciendo a la especie disuelta y evolucionando oxígeno. Si, por el contrario, están bajo el cinturón, entonces los protones, presentes debido a la autoionización del agua, se reducen (Reacción 2.39 hacia la derecha), oxidando a la especie disuelta y evolucionando hidrógeno.

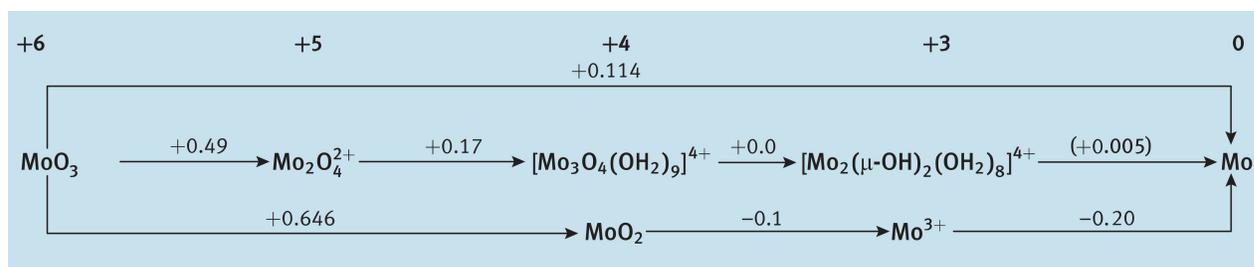


**Figura 2.2:** Diagrama de Pourbaix del sistema molibdeno/agua [Takeno, 2005].

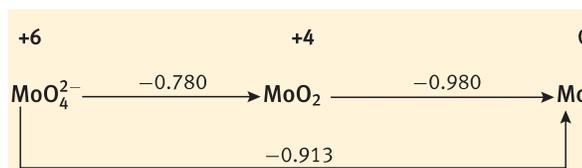
Un diagrama de Latimer es otra forma de mostrar estabilidad de especies de forma resumida. Éste es complementario con el diagrama de Pourbaix: consiste en una secuencia de semireacciones de reducción que sufren las principales especies de un elemento y sobre las flechas aparece el potencial estándar de reducción asociado. Se suele construir en medio ácido

a pH=0 , o alcalino a pH=14 (para que la actividad de hidroxilos sea unitaria). En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestra, como ejemplo, los diagramas del molibdeno.

En un diagrama de Pourbaix, se puede determinar  $E_N$  de una semireacción con especies que no son consecutivas aplicando la propiedad de aditividad de la función de Gibbs ( $\Delta G_{rxn}$  de una reacción que ocurre en dos o más etapas es igual a la suma de los  $\Delta G_{rxn}$  de todas ellas) y la ecuación 2.27.



**Figura 2.3:** Diagrama de Latimer del sistema molibdeno/agua en medio ácido [Shriver *et al.*, 2014].



**Figura 2.4:** Diagrama de Latimer del sistema molibdeno/agua en medio básico [Shriver *et al.*, 2014].

Si una especie con estado de oxidación intermedio tiene un  $E_N$  más positivo a su derecha que el de su izquierda, entonces es una especie inestable termodinámicamente y tiende a dismutar (o desproporcionar), esto quiere decir que ella misma se oxida y se reduce para formar sus dos especies vecinas.

### 2.1.3. Fundamentos cinéticos de electroquímica

#### 2.1.3.1. Proceso de electrodeposición

Cuando una reacción química involucra especies que están en distintas fases se dice que es heterogénea. Este tipo de reacciones suceden por mecanismos que involucran tanto procesos difusivos como de reacción química. Es necesario tener completa comprensión del fenómeno global, debido a que si una reacción es producto de una secuencia de pasos, la velocidad de la reacción será determinada por la velocidad de la etapa más lenta, esto es, la etapa controlante.

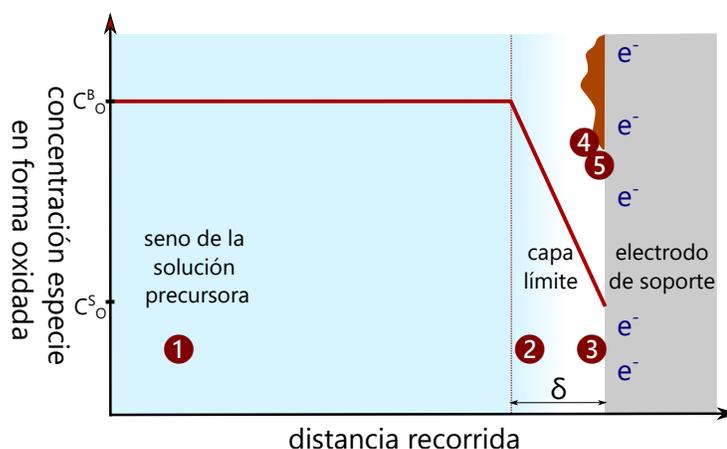
En el electrolito de una celda electroquímica, el fenómeno de transferencia de masa de las especies que poseen carga se debe a la combinación de tres efectos:

- Migración: atracción o repulsión electrostática entre una especie cargada y un electrodo debido a un gradiente de potencial eléctrico.
- Difusión: transporte de materia desde zonas de mayor a otras de menor concentración debido a desplazamientos moleculares.
- Convección: el fluido tiene una velocidad respecto a la superficie debido a agitación mecánica o gradientes de temperatura.

En un proceso de electrodeposición en una celda electroquímica la fenomenología puede ser descrita por las siguientes etapas:

1. La especie precursora está disuelta en el seno de la solución, y se desplaza hacia la capa límite.
2. Entrada a la capa límite y transporte hasta la interfase sólido/líquido.
3. Adsorción en la superficie, ya sea en el sólido de soporte o en el sólido ya depositado, con reacción química con transferencia de carga (reacción redox).
4. Difusión de la especie absorbida a través de la superficie.
5. Cuando la especie encuentra un sitio de crecimiento (hueco de mínima energía en la superficie del sustrato que le confiera mayor estabilidad) se incorpora al depósito.

Los pasos anteriores se muestran de manera esquemática en la Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Etapas generales del proceso de electrodeposición. Se supone una reacción de la forma  $O + e^- \longrightarrow R$  en donde R es un sólido.

### 2.1.3.2. Relación entre la corriente y la velocidad de reacción

Como una reacción de óxido-reducción requiere de transferencia de electrones para poder ocurrir, y éstos deben pasar desde el cátodo al ánodo, la velocidad de una reacción redox está relacionada con el flujo de corriente en el circuito.

En la reacción redox genérica 2.13 el coeficiente estequiométrico de los electrones se repre-

sentó por  $\nu_e$  y a través de él y todos los otros se puede relacionar la cantidad de reactantes que se han consumido, o la de productos que se han generado, con la corriente. En este apartado se relacionará la corriente con la cantidad de especie A, pero puede hacerse con cualquier otra.

La ley de Faraday representa lo anteriormente expuesto a través de la siguiente ecuación, si se supone que la reacción global de la celda es la 2.13:

$$I = -\frac{\nu_e}{a} F \frac{dn_A}{dt} \quad (2.43)$$

lo que en términos de densidad de corriente se escribe como:

$$j = \frac{I}{A} = -\frac{\nu_e}{a} \frac{F}{A} \frac{dn_A}{dt} \quad (2.44)$$

Como se mencionó, los procesos electroquímicos en celdas son reacciones heterogéneas, por lo que la velocidad de reacción respecto a la especie A,  $r_A$ , está en unidades SI de  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ :

$$r_A = -\frac{1}{A} \frac{dn_A}{dt} \quad (2.45)$$

resultando:

$$j = \frac{\nu_e}{a} F r_A \quad (2.46)$$

La densidad de corriente es el único parámetro dependiente del tiempo, por lo que se puede resolver el problema del valor inicial si se supone que en un instante  $t = 0$  hay una cantidad  $n_{A0}$  de este reactante, despejando de 2.44 e integrando entre 0 y t:

$$n_A = n_{A0} - \int_0^t \frac{aA}{\nu_e F} j(t) dt \quad (2.47)$$

Hay que destacar que para que haya reacción debe haber corriente, pero no siempre la causalidad es válida en el caso inverso. Cuando se sumergen electrodos en un medio conductor, ocurre migración de cargas debido al establecimiento de potenciales de juntura en las interfases. Este proceso se debe producto de la minimización de la suma de los potenciales electroquímicos y hace que se reacomoden cargas positivas o negativas en la superficie del ánodo, y cargas opuestas en las proximidades de la solución.

Una corriente recibe el nombre de faradaica si se atribuye a una reacción redox, mientras que la que se asocia a la formación de una doble capa en las interfases se conoce como no faradaica [Compton y Banks, 2011].

### 2.1.3.3. Polarización y concepto de sobrepotencial

Se tomará como base una semireacción redox reversible y elemental en la cual sólo se transfiere un electrón entre una especie oxidada (O) y otra reducida (R), ambas disueltas.

Esta semireacción es la única que puede ocurrir en el electrodo que será el sistema a estudiar y posee un potencial de equilibrio  $E_N$ .



Si  $E$  es el potencial al que se encuentra el electrodo (respecto a una referencia), el sobrepotencial, simbolizado por la letra  $\eta$ , se define como:

$$\eta = E - E_N \quad (2.49)$$

Dependiendo del valor de  $E$  al que se encuentre el electrodo éste va a experimentar polarización [Oldham *et al.*, 2011]:

- catódica, si  $E_N > E$ , o  $\eta < 0$ , lo que implica que el equilibrio de 2.48 se desplaza hacia la derecha (favoreciéndose la reducción de la especie O).
- nula, si  $E_N = E$ , o  $\eta = 0$ , esto implica que el electrodo ya está en el equilibrio.
- anódica, si  $E_N < E$ , o  $\eta > 0$ , lo que implica que el equilibrio de 2.48 se desplaza hacia la izquierda (favoreciéndose la oxidación de la especie R).

#### 2.1.3.4. Relación entre la corriente y el sobrepotencial

La densidad de corriente que llega o sale de un electrodo depende del valor de  $\eta$ , y están relacionados mediante la ecuación de Butler-Volmer [Oldham *et al.*, 2011]. La deducción puede extenderse tanto a semireacciones con más de un electrón transferido, como también a reacciones en donde la especie reducida queda depositada en el electrodo, pero se hará sólo la deducción un electrón transferido y con las especies oxidada y reducida disueltas en el electrolito, por simplicidad.

Los parámetros  $k_R$  y  $k_O$  son las constantes cinéticas para los procesos de reducción y de oxidación, respectivamente, y son sensibles al potencial  $E$  del electrodo.

Tomando el supuesto de que la reacción 2.48 sólo puede ocurrir en el electrodo en cuestión y realizando un balance material en la interfase solución/electrodo:

$$\frac{dn_O}{dt} = Ak_O a_R^S - Ak_R a_O^S \quad (2.50)$$

Las actividades de O y R,  $a_O^S$  y  $a_R^S$  son superficiales.

Dividiendo la Ecuación 2.50 por  $A$  y usando 2.44:

$$\frac{j}{F} = k_O a_R^S - k_R a_O^S \quad (2.51)$$

Las actividades de solutos pueden expresarse en función de la concentración molar como:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (2.52)$$

en donde  $\gamma_i$  es un coeficiente de actividad de dicha especie, y depende de la carga y concentración de especies en solución, la temperatura, y otros parámetros de  $i$ . De esta manera:

$$\frac{j}{F} = k_O \gamma_R C_R^S - k_R \gamma_O C_O^S \quad (2.53)$$

Se pueden agrupar  $k_R \gamma_O$  y  $k_O \gamma_R$  en  $k'_R$  y  $k'_O$ , respectivamente, parámetros conocidos como constantes formales de velocidad:

$$\frac{j}{F} = k'_O C_R^S - k'_R C_O^S \quad (2.54)$$

Las constantes formales de velocidad dependen del sobrepotencial aplicado en el ET. Cuando el potencial del electrodo es igual al potencial de equilibrio,  $E_n$ , la corriente  $j$  es nula, entonces de 2.54 resulta:

$$\frac{k'_R}{k'_O} = \frac{C_{O,eq}^S}{C_{R,eq}^S} = K_{eq} \quad (2.55)$$

Insertando esta constante en la ecuación de Nernst (2.38):

$$E_N - E^{\circ'}_{O/R} = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{k'_O}{k'_R} \quad (2.56)$$

Ahora bien, si el potencial  $E_N = E^{\circ'}_{O/R}$  entonces las constantes formales de velocidad de reducción y oxidación se igualarían:  $k'_R = k'_O$  y serían iguales a un valor  $k^{\circ'}$  conocido como constante cinética electroquímica estándar de reacción. Se puede modificar el lado derecho de 2.56 para hacer aparecer  $k^{\circ'}$ :

$$E_N - E^{\circ'}_{O/R} = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{k'_O}{k^{\circ'}} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{k^{\circ'}}{k'_R} \quad (2.57)$$

Derivando la expresión anterior respecto a  $E_N$ :

$$1 = \underbrace{\frac{RT}{n_e F} \frac{d}{dE_N} \ln \frac{k^{\circ'}}{k'_R}}_{\alpha} + \underbrace{\frac{RT}{n_e F} \frac{d}{dE_N} \ln \frac{k'_O}{k^{\circ'}}}_{\beta} \quad (2.58)$$

se llega a dos constantes propias de cada sistema y su temperatura:  $\alpha$  se conoce como el coeficiente de transferencia reductiva y  $\beta$  el de la oxidativa. Se cumple que ambos suman la unidad, por eso se suele dejar expresado  $\beta = 1 - \alpha$ . Si se integra la expresión desde  $E_N$  hasta un potencial de electrodo igual a  $E$ , se llega a expresiones tipo Arrhenius para  $k'_R$  y  $k'_O$ :

$$k'_R = k^{\circ'} \exp -\frac{\alpha F (E - E_N)}{RT} = k^{\circ'} \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} \quad (2.59)$$

$$k'_O = k^{\circ'} \exp \frac{(1 - \alpha) F (E - E_N)}{RT} = k^{\circ'} \exp \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \quad (2.60)$$

Reemplazando 2.59 y 2.60 en 2.54 y despejando  $j$  resulta:

$$j = k^{\circ} F \left[ C_R^S \exp \left( \frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right) - C_O^S \exp \left( \frac{-\alpha F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.61)$$

Esta última ecuación se conoce como relación corriente-sobrepotencial.

Otra forma útil de esta ecuación que puede ser deducida (no se ahondará en la deducción, pero se encuentra en bibliografía [Keith Oldham, 2016]) se conoce como la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left[ \frac{C_R^S}{C_R^B} \exp \left( \frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right) - \frac{C_O^S}{C_O^B} \exp \left( \frac{-\alpha F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.62)$$

en donde  $j_0$  es un parámetro conocido como la densidad de corriente de intercambio:

$$j_0 = k^{\circ} F (C_R^B)^{\alpha} (C_O^B)^{1-\alpha} \quad (2.63)$$

La densidad de corriente de intercambio corresponde a la densidad de corriente que se establece en la rama catódica y la rama anódica cuando la densidad de corriente neta:  $j = j_a + j_c$ , es igual a cero, considerando que no hay efectos difusivos presentes (concentraciones superficiales distintas a las del *bulk* o seno de la solución).

### 2.1.3.5. Ecuación de transporte para solutos electroactivos

La transferencia de masa de especies electroactivas (sensibles a campos eléctricos) a través de la solución es un paso necesario para la electrodeposición. Más aún, es uno de los factores más preponderantes en lo que respecta a la determinación de la velocidad a la que se lleva a cabo el proceso. Como se aprecia en la Figura 2.5, durante la electrodeposición la concentración de la especie oxidada comienza a disminuir dentro la capa límite. Como ya se mencionó en la Sección 2.1.3.1, el transporte material de O en la solución depende de la suma de tres fenómenos: migratorio, difusivo y convectivo.

Al hacer un balance de masa de la especie electroactiva de carga  $z_i$  en un elemento de volumen infinitesimal de solución se tiene [Oldham *et al.*, 2011]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \left( \nabla C_i - u C_i + \frac{D_i z_i F}{RT} C_i \nabla \phi \right) \quad (2.64)$$

Lo que llevado a coordenadas cartesianas y a una dimensión resulta:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}}_{(1)} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} (u C_i)}_{(2)} + \underbrace{\frac{D_i z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left( C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)}_{(3)} \quad (2.65)$$

En la Ecuación 2.65 se puede ver de manera más explícita la presencia de tres términos al lado derecho, los que representan los fenómenos de: (1) difusión, (2) convección y (3)

migración.

El parámetro de difusividad  $D_i$  es aproximadamente constante para cada especie en un medio y depende de distintos parámetros, como lo modela la ecuación de Stokes-Einstein [Plawsky, 2014]:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_i} \quad (2.66)$$

- A mayor temperatura ( $T$ ) las especies poseen mayor energía interna y, por ende, son capaces de desplazarse con mayor energía cinética.
- La viscosidad dinámica ( $\mu$ ) del medio está relacionado con la magnitud que tienen las fuerzas intermoleculares existentes en el solvente. Mientras más viscoso sea el medio, mayores son las fuerzas y, en consecuencia, le costará más a la especie que difunde separarlas para lograr pasar.
- El radio hidráulico (relación área transversal vs perímetro transversal) de la partícula que difunde es inversamente proporcional a su difusividad puesto que a menor tamaño mejor es su habilidad para permear por los espacios que hay entre las moléculas de solvente.

## 2.2. Semiconductores

### 2.2.1. Aspectos básicos

Al intentar describir la estructura electrónica de los átomos de sólidos, ocurre que el modelo atómico individual no se ajusta, ya que, al estar muy cerca un átomo de sus vecinos, ocurre solapamiento entre los orbitales atómicos de más alta energía. Más aún, al solaparse los orbitales de tantos átomos contiguos, el número de orbitales moleculares que se tiene es tan alto y de energías tan similares que hace que su comportamiento se describa mejor como una banda (ver Figura 2.6) [Chang, 2010].

La teoría de bandas establece que los electrones deslocalizados pueden moverse libremente a través de bandas que se forman por el traslape de los orbitales moleculares [Chang, 2010].

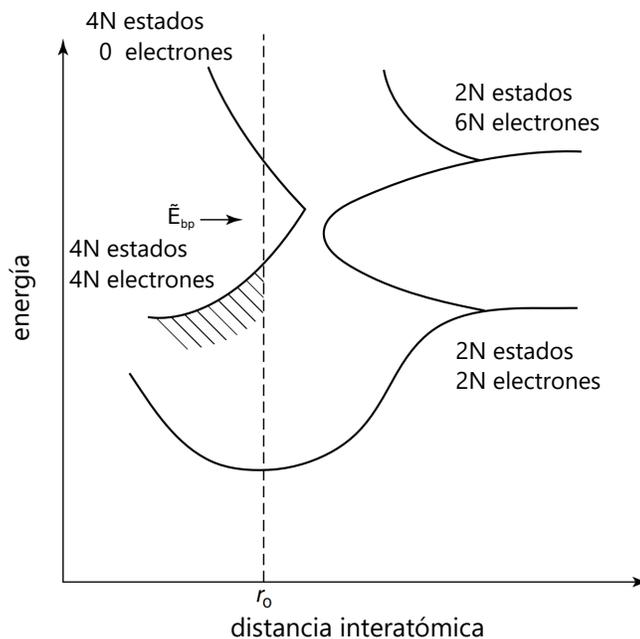
Se define banda de valencia (BV) como la banda de más alta energía que está llena, mientras que la banda de conducción (BC) se define como la banda de más baja energía que está desocupada, en ambos casos a 0 K [Hepburn, Carl, 2016].

El mayor valor energético de la BV se conoce como  $\tilde{E}_{bv}^i$  y el menor valor energético de la BC como  $\tilde{E}_{bc}$ . Se define la brecha de energía de la banda prohibida (o en inglés: *bandgap*, o simplemente energía de la banda prohibida) como:

$$\tilde{E}_{bp} = \tilde{E}_{bc} - \tilde{E}_{bv} \quad (2.67)$$

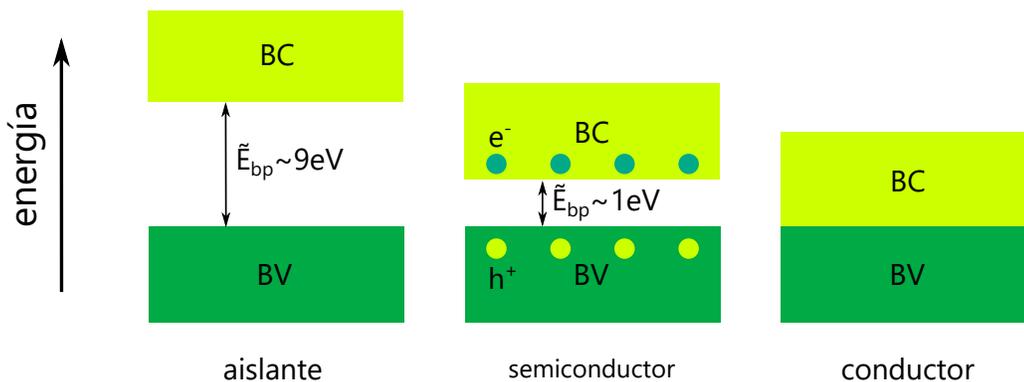
---

<sup>i</sup>Se utilizará  $\tilde{E}$  para energía, de manera que se pueda distinguir de E para potencial de electrodo.



**Figura 2.6:** Efecto de la distancia interatómica en el solapamiento de los orbitales atómicos de una cadena de  $N$  átomos de silicio. Su configuración electrónica es  $[Ne]3s^23p^2$ , y el solapamiento de sus últimos orbitales forma una banda de conducción llena con  $4N$  electrones. La banda de conducción vacía está separada por una brecha energética  $\tilde{E}_{bp}$  cuando la distancia interatómica es  $r_0$  [Neamen, 2003].

La teoría de las bandas permite clasificar a los sólidos en tres grupos según la energía relativa de sus bandas de conducción y valencia: aislantes, semiconductores y conductores. Los diagramas de energía para cada uno de ellos son representados en la Figura 2.7 [Hepburn, Carl, 2016].



**Figura 2.7:** Bandas en aislantes, semiconductores y conductores. El color oscuro representa zonas pobladas con electrones, el color claro representa zonas vacías, la ausencia de color representa la banda prohibida (BP).

El ancho de banda prohibida y la conductividad (resistividad) para cada grupo de sólidos se indica a continuación [Electronics Hub, 2016] [GSU, 2016b] [Chang, 2010] [Neamen, 2003]:

1. Aislantes (o dieléctricos): las BC y BV están separadas por una brecha energética mayor que 9 eV. Por ende es muy improbable que un electrón pueda tener la energía suficiente como para saltar desde la BV a la BC. Es por esto que los aislantes no son capaces de conducir la electricidad. Su resistividad es el orden de  $10^{12} \Omega \text{ cm}$ .
2. Semiconductores (SC): las BC y BV tienen cierta separación, pero es mucho menor, del orden de 1 eV. A 0 K la energía de los átomos es tan poca que no existe conducción eléctrica. Sin embargo, a temperatura ambiente la energía es suficiente como para que unos pocos electrones puedan saltar y conducir la corriente. En los SC la conductividad aumenta con la temperatura. Su resistividad varía entre  $10^{-4}$  y  $10^3 \Omega \text{ cm}$ .
3. Conductores: no existe banda prohibida, ya que la BC y la BV están juntas, y por esto es fácil el paso de electrones de una banda a otra, conduciendo así la corriente. En los conductores la conductividad disminuye con la temperatura. Su resistividad es del orden de  $10^{-8} \Omega \text{ cm}$ .

Como se aprecia en la Figura 2.7, al haber energía suficiente para superar la brecha energética, existe una promoción del electrón desde la BV a la BC, pudiendo desplazarse por ella. Sin embargo, cuando esto ocurre, se deja un hueco con carga positiva (representado por  $h^+$ ) en la BV.

En aislantes y semiconductores se tiene una banda prohibida (BP) intermedia entre la BC y la BV en la cual no pueden haber electrones.

Existen elementos que son semiconductores cuando están en forma pura, como el silicio o el germanio (grupo 14). También pueden haber compuestos semiconductores, como lo son el GaAs y el InP, y también muchas combinaciones de elementos del grupo 13 con elementos del grupo 15. Existen compuestos binarios, ternarios (como el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ ) y cuaternarios (como  $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$ ) [Hepburn, Carl, 2016].

Los sólidos puros (de composición definida) que son SC se conocen como intrínsecos. Sin embargo, pueden ser añadidas impurezas en muy baja cantidad (hasta 1 en  $10^6$  átomos) al SC intrínseco en un proceso denominado dopaje, formándose lo que se conoce como un SC extrínseco.

El dopaje puede ser hecho con especies que tengan menos electrones de valencia que los del SC, las que se conocen como aceptores. Cuando esto sucede, la especie aceptora ocupa un espacio en la red de manera tal que existirá un átomo circundante que tendrá un electrón no enlazado y por ende le faltará una carga negativa para ser neutro [GSU, 2016b]. Este hueco tiene carga positiva. Los aceptores son generalmente del grupo 13 como B, Al, In y Ga. Este tipo de dopaje se conoce como tipo p [Hepburn, Carl, 2016].

Por el contrario, existen dopantes que tienen más electrones de valencia, los que se conocen como dadores. Los dadores generan cargas negativas en el SC. Por lo general estas especies pertenecen al grupo 15: As, P y el Sb [Hepburn, Carl, 2016]. Este tipo de dopaje se conoce

como tipo n.

### 2.2.2. Niveles energéticos de los electrones en semiconductores

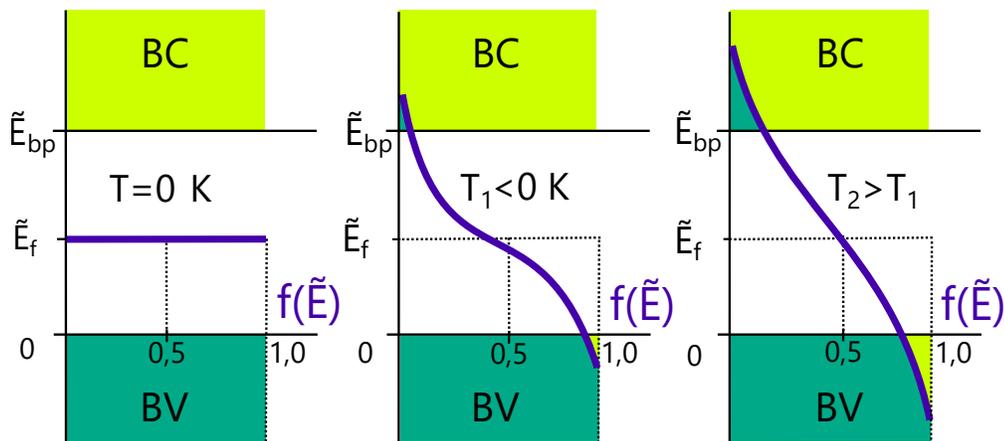
Los electrones son partículas que tienen espín fraccionario ( $+\frac{1}{2}$  ó  $-\frac{1}{2}$ ), por lo tanto pertenecen a la familia de los fermiones [Neamen, 2003]. Esto implica que la función de distribución de los electrones en un sólido en las distintas energías a cierta temperatura está dada por la distribución de Fermi-Dirac [GSU, 2016b]:

$$f(\tilde{E}) = \frac{1}{1 + \exp \frac{\tilde{E} - \tilde{E}_f}{k_B T}} \quad (2.68)$$

$f$  es un valor entre 0 y 1 y representa la probabilidad de que un nivel de energía  $\tilde{E}$  esté poblado si todos los niveles fuesen permitidos.

El parámetro  $\tilde{E}_f$  se conoce como la energía de Fermi, (o también conocido como potencial electroquímico del electrón en el semiconductor) y se puede interpretar como el nivel al cual la probabilidad de encontrar un electrón con energía  $\tilde{E}_f$  sea 0,5 si todos los niveles fuesen permitidos (basta reemplazar  $\tilde{E}_f$  en la Ecuación 2.68 [GSU, 2016b]).

En la Figura 2.8 se aprecia de manera gráfica la forma que tiene la función de distribución dado un  $\tilde{E}_f$ , y cómo la curva se hace menos sigmoidea a medida que aumenta la temperatura, y se van poblando los niveles más bajos de la BC. Si se toma como nivel cero (referencia) a la energía  $\tilde{E}_{bc}$ ,  $\tilde{E}_f$  se encuentra en  $\tilde{E} = \frac{1}{2}\tilde{E}_{bp}$  (en el medio de la banda prohibida) para un SC intrínseco [GSU, 2016b]).



**Figura 2.8:** Función de distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor intrínseco a distintas temperaturas [GSU, 2016b].

Otro concepto importante que se debe definir es el de densidad de estados (DDE), que representa el número de estados energéticos disponibles a determinada energía  $E$ . Mientras

mayor sea la DDE, más electrones pueden poblar ese nivel. En la banda prohibida la DDE es cero. La DDE en la banda de conducción puede calcularse como [GSU, 2016b]):

$$DDE = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \sqrt{\tilde{E} - \tilde{E}_{bp}} \quad (2.69)$$

La población de la BC, ( $N_{bc}$ , es el resultado de la integral del producto entre la DDE y la probabilidad de población  $f$ , entre  $\tilde{E}_{bp}$  e infinito [GSU, 2016b]):

$$N_{bc} = \int_{\tilde{E}_{bp}}^{\infty} f(\tilde{E}) \cdot DDE(\tilde{E}) d\tilde{E} \quad (2.70)$$

$$N_{bc} = \tilde{A} T^{3/2} \exp \frac{\tilde{E}_{bp}}{2k_B T} \quad (2.71)$$

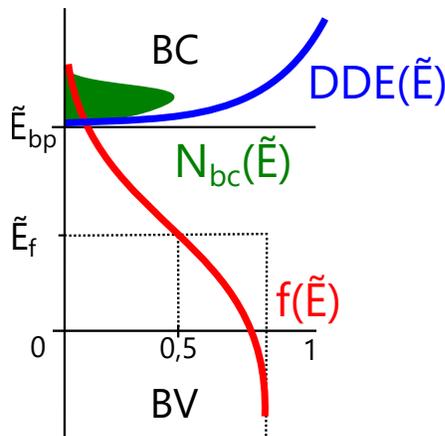
en donde  $\tilde{A}$  es una constante que vale:

$$\tilde{A} = \frac{2^{5/2}(m_e \pi k)^{3/2}}{h^3} = 4,83 \cdot 10^{21} m^{-3} K^{-3/2} \quad (2.72)$$

Como los niveles de menor energía son más probables, pero a la vez son menos (menor DDE) y para los de mayor energía hay mayor DDE pero son menos probables, la curva de población de la BC en función de  $E$  alcanza un máximo y luego decrece, como se ve en la Figura 2.9 [GSU, 2016b]). Cuando los semiconductores son dopados, existe una alteración de las energías de las bandas (ver Figura 2.10) [Hepburn, Carl, 2016].

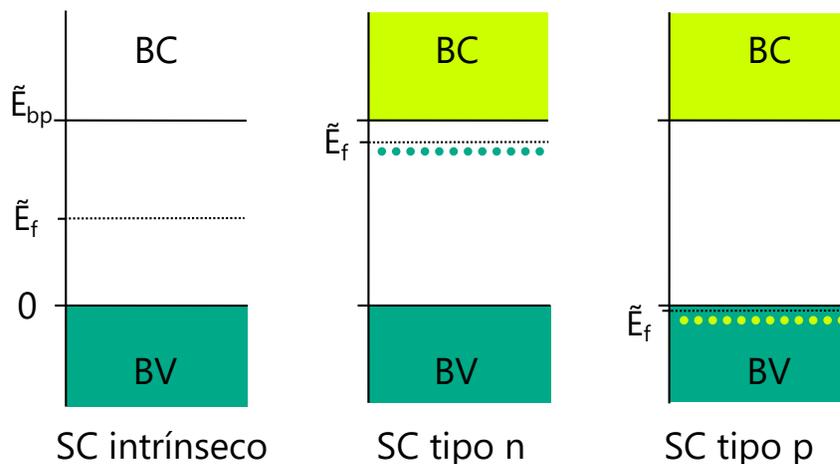
Para los materiales tipo n, hay niveles energéticos cercanos al límite superior de la banda prohibida, que pueden saltar a la BC fácilmente, y dejando huecos en la BV [Bard *et al.*, 2002].

En el caso de los tipo p, existen niveles desocupados en el borde de menor energía de la BV, ya que hay menos electrones de los que se tendría en el caso sin dopaje [Bard *et al.*, 2002].



**Figura 2.9:** Población de la banda de conducción a distintas energías

Debido a lo anteriormente expuesto, el dopaje tipo n favorece el poblamiento de la BC, haciendo que aumente la energía de Fermi, mientras que el tipo p lo desfavorece, haciendo que disminuya [Bard *et al.*, 2002].



**Figura 2.10:** Variación del nivel de Fermi con el dopaje.

### 2.2.3. Interfase semiconductor/electrolito

Para poder describir cómo se genera un fotovoltaje en un semiconductor, es necesario hablar sobre los fenómenos que ocurren en la interfase. Para ello, se requiere primero poder comparar el potencial químico del semiconductor con los potenciales redox de las especies disueltas en la fase líquida.

Existe una equivalencia entre el potencial de un electrodo (respecto a una referencia) y la energía que posee un electrón dentro de él: el cambio en la energía potencial de una carga es igual al trabajo efectuado o liberado al desplazarlo desde un punto hasta otro con distinto potencial eléctrico. Análogo al potencial, se puede establecer una referencia de energía. En la escala energética de vacío se toma como cero de energía a un electrón que está a una distancia infinita del electrodo (por lo que el campo eléctrico sobre una carga de prueba a esta distancia es nulo), inmerso en el vacío y en reposo (energía cinética nula) [IUPAC, 1986].

La conversión entre las escala energética de vacío y la escala de potenciales de reducción con referencia al EHE está dada por la función lineal [Bard *et al.*, 2002]:

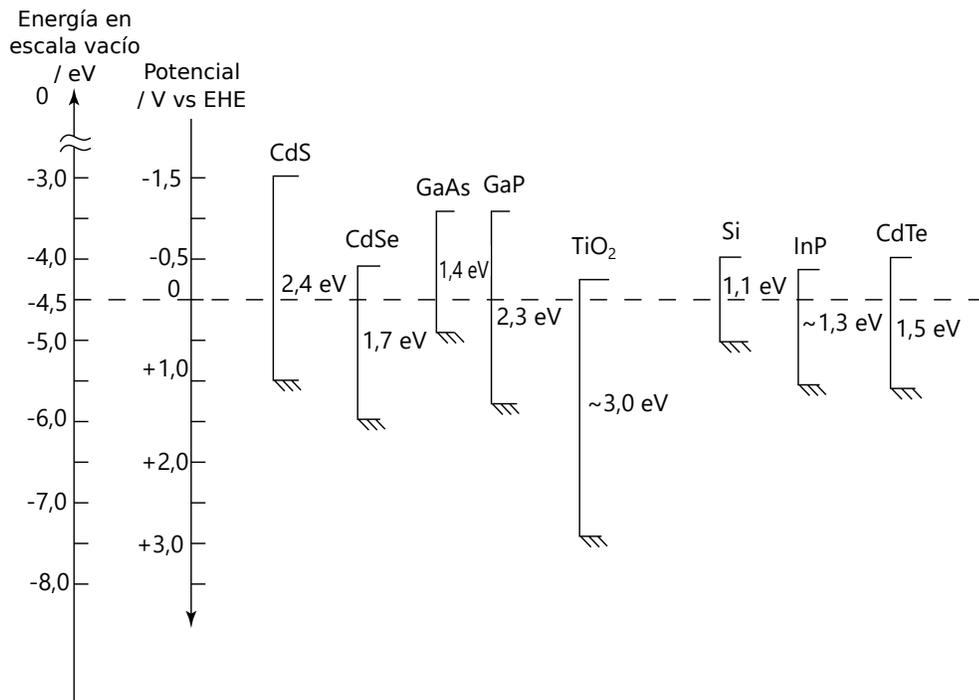
$$\tilde{E} = -4,5\text{eV} - eE \quad (2.73)$$

en donde  $\tilde{E}$  es la energía, medida en eV, E el potencial equivalente a esta energía, medido en V, y e es el módulo de la carga del electrón. Cabe destacar que la pendiente de la recta es negativa (-e) y esto implica que una energía más positiva significa un potencial más negativo.

De esta forma, se pueden agregar las energías  $\tilde{E}_f$ ,  $\tilde{E}_{bc}$  y  $\tilde{E}_{bv}$  de los semiconductores en la escala de potenciales, como se muestra en la Figura 2.11. Se volverá posteriormente a esta

escala en la Sección 3.

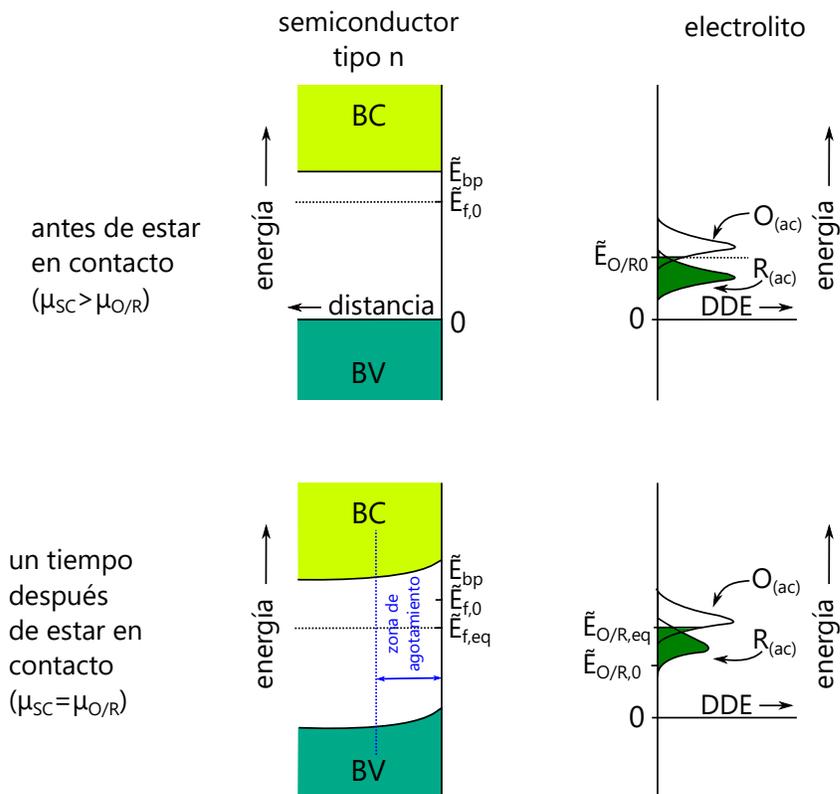
Cuando un SC es sumergido en el electrolito, existe un proceso de reacomodo de cargas en la interfase, de manera tal que se logra la condición de igualar el potencial electroquímico de los electrones en ambas fases. Este proceso ocurre de distinta manera comparado con la interfase metal/electrolito, ya que el primero es conductor y distribuye todas sus cargas en exceso en las cercanías a la interfase (en el orden de  $10^{-10}$  m de distancia) lo más alejadas una de otra, para que al interior de éste el campo eléctrico sea nulo. En el caso de los SC, su comportamiento depende de si son tipo p o n, como también del valor del potencial redox de la solución relativo a las energías de las bandas.



**Figura 2.11:** Posicionamiento energético de las bandas de distintos semiconductores intrínsecos [Li, 2014]. El valor de menor energía (mayor potencial) corresponde a la BV y el de mayor energía (menor potencial) a la BC.

Se tomará el caso en que el potencial redox  $E_{O/R}$  de un par como el de la Reacción 2.48, se encuentre entre los potenciales  $E_{bc}$  y  $E_{bv}$  como aparece en la Figura 2.12. Los semiconductores tipo n tienen electrones en la BC, es por esto que al ponerse en contacto con la solución, ellos pueden escapar hacia la solución, reduciendo a la especie oxidada (O) y formando la especie reducida (R). De esta manera paulatinamente la zona del SC que esté más próxima a la interfase terminará con exceso de huecos positivos, confiriéndole a esta zona una carga positiva. Esto provoca que tanto la BC como la BV aumenten su energía en la cercanía con la solución, fenómeno conocido como formación de la zona de agotamiento (en inglés: *depletion layer*). A medida que se va despoblando la BV la energía de Fermi va disminuyendo, y como la razón R/O va aumentando, el potencial reductor de la solución disminuye (aumentando

la energía según 2.73). Este fenómeno de transferencia de electrones ocurre hasta que se alcanza el equilibrio, al igualarse  $E_f$  con  $E_{O/R}$ .



**Figura 2.12:** Equivalencia entre potenciales redox y energías de electrones en bandas, y posicionamiento energético de las BC y BV para distintos SC intrínsecos [Bard *et al.*, 2002].

En los SC tipo p ocurre algo análogo debido al exceso de huecos, formándose una zona de agotamiento con carga negativa haciendo que los extremos de las bandas se desplacen hacia una menor energía (mayor potencial).

## 2.3. Fotoquímica

### 2.3.1. Conceptos básicos

Al resolver la ecuación de Schrödinger en átomos o moléculas se obtiene la energía de los electrones de dichas especies, como también se descubre que los estados electrónicos están cuantizados. Esto quiere decir que las energías disponibles no son un continuo, sino que sólo pueden tomar valores definidos (que pueden ser descritos usando solo cuatro números cuánticos). Por otro lado, esta ecuación también permite dilucidar que, además de los electrones, la energía de las moléculas también está cuantizada. Esta energía es la suma de contribuciones

de energía cinética de tipo traslacional, rotacional y vibracional [Atkins y de Paula, 2010]. Los estados energéticos tanto rotacionales como vibracionales en los que puede estar una molécula son discretos. Para pasar de un estado energético a otro, la molécula debe absorber o liberar energía. Esta energía puede provenir o transformarse en radiación electromagnética.

Si  $\Delta\tilde{E}$  es la diferencia entre dos niveles energéticos, la frecuencia ( $\nu$ ) de la radiación que debe incidir para que el sistema entre en resonancia, y pase de un nivel a otro, debe ser igual a:

$$\Delta\tilde{E} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.74)$$

De esta forma, la especie gana energía en un proceso denominado absorción. Sin embargo, como el sistema busca el equilibrio minimizando su energía, si el estado excitado es inestable, entonces la especie la liberará, ya sea en forma de un fotón, en un proceso denominado emisión, o mediante formas no radiantes (disipación de calor a moléculas vecinas). Si la especie no es capaz de absorber una determinada longitud de onda, entonces se dice que es transparente a ella [Harvey, 1999].

En la Tabla 2.1 se muestran los órdenes de magnitud en los que se sitúan distintos estados energéticos de la materia.

**Tabla 2.1:** Interacción de la materia con distintos tipos de radiación electromagnética [GSU, 2016a].

Radiación	Orden de magnitud de la energía /eV	Tipo de interacción con la materia
Rayos X	$10^3$	ionización
UV cercano	4	transiciones electrónicas
Visible	2	transiciones electrónicas
Infrarrojo	0,5	modos vibracionales moleculares
Microondas	$10^{-4}$	modos rotacionales moleculares
Radio	$10^{-8}$	transiciones de espín nuclear

### 2.3.2. Ley de Lambert-Beer

Para poder cuantificar qué tanta luz o radiación absorbe un determinado cuerpo, es necesario definir ciertas magnitudes, como la transmitancia, la absorbancia y el coeficiente de absorción. La transmitancia ( $\bar{T}$ ) se define como el cociente entre la potencia que transmite el cuerpo ( $P$ ) y la potencia total irradiada sobre él ( $P_0$ ) [Harvey, 1999]:

$$\bar{T} = \frac{P}{P_0} \quad (2.75)$$

La transmitancia generalmente se mide en porcentaje. Existe una magnitud más adecuada

cuando se quieren comparar transmitancias con órdenes de magnitud muy disímiles, ésta es la absorbancia ( $\tilde{A}$ ) [Harvey, 1999]:

$$\tilde{A} = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{P}{P_0} \quad (2.76)$$

Cuando un haz monocromático incide en un medio capaz de absorberlo, existe un descenso en la intensidad  $-dP$  el cual es proporcional a la distancia  $dx$  atravesada, a la concentración  $C_i$  del soluto  $i$  con actividad óptica y a la potencia incidente en esa sección  $P$ :

$$-dP = \bar{\Omega}' P C_i dx \quad (2.77)$$

La ecuación diferencial se resuelve mediante variables separables con condición inicial  $P = P_0$  en  $x = 0$ :

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_0^l \tilde{\alpha}' P_0 C_i dx \quad (2.78)$$

Resultando lo que se conoce como la ley de *Lambert-Beer*:

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \tilde{\alpha}' C_i l \quad (2.79)$$

$$-\log_{10} \frac{P}{P_0} = \frac{\tilde{\alpha}'}{\ln(10)} C_i l = \tilde{\alpha} C_i l = \tilde{A} \quad (2.80)$$

Si  $C$  está en unidades de concentración molar ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), entonces  $\tilde{\alpha}$  está en unidades de  $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$  y se simboliza por  $\bar{\epsilon}$ , conocido como absorptividad molar [Harvey, 1999]. Como  $\bar{\epsilon}$  es proporcional a la probabilidad de que un fotón sea absorbido por el soluto fotoactivo, varía según la longitud de onda y cómo ésta interactúe con las moléculas de  $i$ .

Para poder comparar de mejor manera las absorbancias de películas se suele utilizar  $\bar{\alpha}$ , que se conoce como coeficiente de absorción [Chen *et al.*, 2013] y tiene unidades de  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\bar{\alpha} = \frac{\ln(10)\tilde{A}}{l} = \bar{\epsilon} C_i \quad (2.81)$$

### 2.3.3. Efecto fotoeléctrico

En 1905 *Albert Einstein* logra comprender el fenómeno de emisión de electrones desde superficies al ser iluminadas con luz con frecuencia mayor a un valor umbral. *Einstein* atribuye este fenómeno al comportamiento corpuscular de la radiación. Cuando un fotón incide sobre la superficie y choca con un átomo del metal, éste es capaz de desprender un electrón de las últimas capas de energía sólo si tiene la energía suficiente como para vencer la función trabajo  $\Phi_t$  propia de cada metal, y aún quedar energía cinética (EC) como para poder salir eyectado [Chang, 2010]. La conservación de la energía arroja el balance:

$$h\nu = \Phi_t + \tilde{E}_c \quad (2.82)$$

La energía cinética media de los electrones puede ser cuantificada al aplicar una diferencia de potencial variable entre el metal iluminado y otra placa, y medir el flujo de corriente que hay en el circuito. Se obtuvo que la corriente variaba según la energía de la radiación incidente y su irradiancia, mientras que el valor umbral  $\Phi_t$  dependía del tipo de metal [SFU Physics Department, 2015].

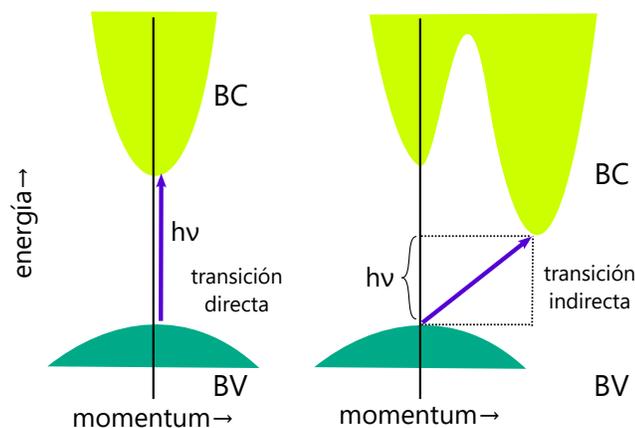
### 2.3.4. Espectro de absorción y ancho de banda prohibida de un semiconductor

Los semiconductores pueden clasificarse en dos grupos según la naturaleza de la transición de los portadores de carga entre la BC y la BV:

1. De banda directa: el electrón no requiere ganar o perder momentum para poder pasar de una banda a otra. Materiales SC de este tipo son el GaAs, InAs, InSb [HKUST, 2011] y el  $\text{TiO}_2$  tipo rutilo [Sanjines, 1994].
2. De banda indirecta: para poder pasar de una banda a otra se requiere de ganancia o pérdida de momento del electrón, y esto sucede mediante la emisión o absorción de fonones (vibraciones cuantizadas en la red cristalina) lo que provoca que este tipo de transiciones sea mucho menos probable. Materiales SC de banda indirecta son el Si, Ge, GaP [HKUST, 2011] y el  $\text{TiO}_2$  tipo anatasa [Sanjines, 1994].

Los coeficientes de absorción asociadas a transiciones directas son mucho mayores que los de los que tienen transición indirecta. Esta diferencia puede llegar hasta dos órdenes de magnitud [Krol y Gratzel, 2012]. Como consecuencia de lo anterior, los segundos requieren de grosores de capa mayores para tener la misma absorbancia que la de los primeros.

También las transiciones pueden ser clasificadas como permitidas o prohibidas si cumplen o no un conjunto de criterios denominados reglas de selección, derivados de la mecánica cuántica. Una transición permitida tiene una probabilidad de ocurrencia mayor que la de una prohibida.



**Figura 2.13:** Transiciones directas e indirectas en un semiconductor [Krol y Gratzel, 2012].

Para las transiciones de banda con coeficientes de absorción  $\bar{\alpha} > 10^4 \text{ cm}^{-1}$  se cumple la relación empírica de Tauc [Chen *et al.*, 2013]:

$$\bar{\alpha} h\nu \propto (h\nu - \tilde{E}_{bp})^{1/n} \quad (2.83)$$

en donde  $n$  adopta distintos valores según el tipo de transición. Para transiciones directas permitidas  $n = \frac{1}{2}$ , y para las indirectas permitidas  $n = 2$ . Para transiciones directas prohibidas  $n = \frac{3}{2}$  y para indirectas prohibidas  $n = 3$ .

La relación de Tauc es de amplia utilidad para poder estimar el valor de la energía de banda prohibida en una película delgada de semiconductor a través de la medición de su espectro de absorbancia.

## 2.4. Fotoelectroquímica

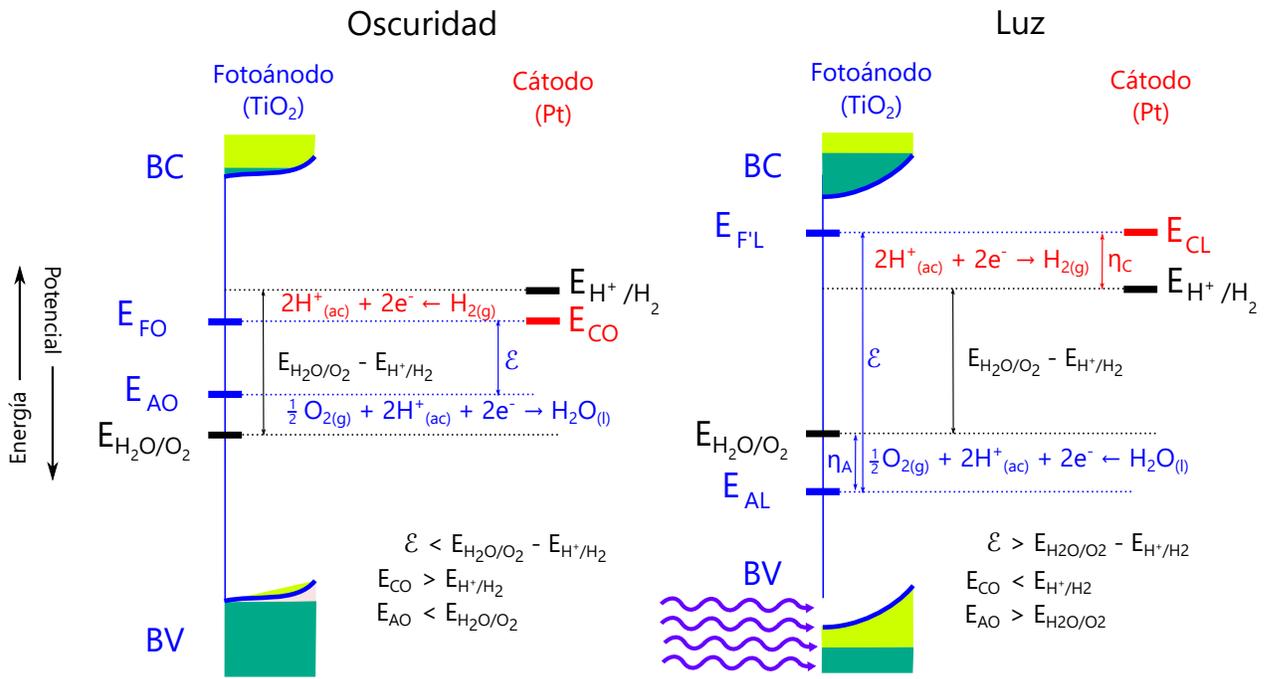
En esta sección se combinarán los fundamentos de electroquímica, semiconductores y fotoquímica, expuestos en las Secciones 2.3, 2.2 y 2.1, respectivamente; para explicar cómo funciona una celda fotoelectroquímica (CFE) para la hidrólisis del agua.

### 2.4.1. Generación de un fotovoltaje

Cuando un electrodo es fabricado a partir de un material semiconductor, éste es capaz de generar un fotovoltaje cuando es iluminado con luz de energía superior a  $\tilde{E}_{bp}$ .

Se tomará como ejemplo explicativo la CFE creada por Honda y Fujishima [Fujishima, 1972], los primeros en reportar experimentalmente el fenómeno de la hidrólisis fotoelectroquímica de agua [Chen *et al.*, 2013]. En su CFE el fotoánodo fue fabricado en base a óxidos de titanio y el cátodo era un electrodo de platino tal como el diagrama que se mostró en la Figura 1.7.

En la Figura 2.14 se aprecian: la posición relativa de las energías (y potenciales) de las bandas de conducción y valencia, las energías de Fermi y los potenciales anódico y catódico tanto en luz como en oscuridad para el prototipo de Honda y Fujishima. En oscuridad la diferencia de potencial entre los polos de ambos electrodos de la celda ( $E_{CO} - E_{AO}$ ) no es suficiente como para poder hacer factible termodinámicamente la hidrólisis del agua ( $\mathcal{E} < E_{n,H_2O/O_2} - E_{n,H^+/H_2}$ ).



**Figura 2.14:** Diagrama de potenciales en una CFE para la hidrólisis del agua basada en el prototipo de *Honda y Fujishima* [Fujishima, 1972]. Los niveles de energía de Fermi son solo referenciales.

Al iluminar con la radiación adecuada, se proporciona energía suficiente a los electrones de energía más alta de la BV para ser promovidos a la BC, aumentando la población de portadores de carga, positiva en la primera y negativa en la última. El flujo neto de electrones de la BC sale del foto-ánodo y se dirigen al cátodo, por ser la zona de menor potencial. Por otra parte, los huecos tienden a acumularse en el fotoánodo, lo más cerca posible de la interfase, ya que es la zona de mayor potencial. El exceso de electrones en el cátodo hace que el potencial  $E_{CL}$  se torne más negativo que el potencial del par  $H^+/H_2$ , mientras que el exceso de huecos hace que  $E_{AL}$  sea más positivo que el potencial del par  $O_2/H_2O$ . Como resultado de lo anterior la hidrólisis del agua ocurre en la celda sólo en presencia de luz. Para que esto ocurra, el fotovoltaje generado debe ser suficiente para superar el valor de  $E_{n,H_2O/O_2} - E_{n,H^+/H_2}$ . Formalmente, se define fotovoltaje como la diferencia en el potencial al que se encuentra el seno del semiconductor al ser iluminado ( $E_{FL}$ ) respecto al potencial de éste en oscuridad ( $E_{FO}$ ):

$$\Delta E_{fv} = E_{FL} - E_{FO} \quad (2.84)$$

Los semiconductores tipo n son útiles para la generación de un sobrepotencial positivo en el ánodo, donde ocurre la REO. Por otro lado, los tipo p son útiles para producir sobrepotencial negativo en el cátodo para la REH. Es debido a lo anterior que una CFE puede tener cualquiera de los dos electrodos fotosensibles e incluso pueden trabajar sinérgicamente.

## 2.4.2. Requerimientos energéticos para la hidrólisis del agua

Para que la HdA sea factible termodinámicamente, en condiciones estándar (1 atm, 298 K) y actividades unitarias de todas las especies, se debe aplicar un potencial de celda mayor a 1,23 V. Esto convertido a cambio en la función de Gibbs en la reacción (usando la Ecuación 2.28) equivale a 237 kJ de energía por mol de hidrógeno producido. Se necesitan dos moles de electrones transferidos para generar uno de H<sub>2</sub>. El equivalente en energía libre por cada electrón es entonces 1,23 eV. Ahora bien, como un fotón solo puede excitar a un sólo electrón, entonces la energía de la radiación que incide debe ser mayor a 1,23 eV, lo que equivale a un fotón de longitud de onda menor a 1,00 μm [Krol y Gratzel, 2012]. Para un mayor detalle de los cálculos realizados para llegar a los mencionados valores, se muestran en el Anexo E.1.

Sin embargo, se debe tomar en cuenta el hecho de que se debe superar un sobrepotencial de activación para que la reacción ocurra. Adicionalmente, mientras más energía tenga la radiación incidente, mayor será el fotovoltaje generado y por ende la velocidad de reacción va a ser mayor (por la relación corriente-sobrepotencial mostrada en la Ecuación 2.61).

## 2.4.3. Fenomenología de la hidrólisis del agua en una CFE

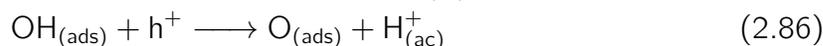
En esta subsección se analiza en detalle lo que ocurre en una CFE con ánodo fotosensible, lo cual se puede separar en dos fenómenos: el anódico, en donde se genera una fotocorriente con evolución de oxígeno, y el catódico, en donde ocurre la evolución de hidrógeno.

### 2.4.3.1. Reacción de evolución de oxígeno (REO)

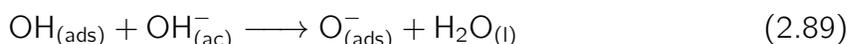
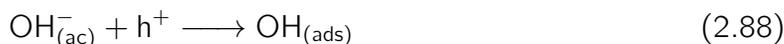
En la Figura 2.15 se muestran las etapas numeradas a continuación:

1. Generación de portadores de carga: Cuando el semiconductor es iluminado con luz de energía mayor a  $E_g$  ocurre el fenómeno de separación entre  $e^-$  y  $h^+$ . La cantidad de portadores de carga generados es proporcional a la intensidad de la radiación que llega a esa zona del semiconductor.
2. Difusión del electrón a través de la BC: como en esta banda los portadores de carga negativos poseen gran movilidad, éstos se mueven a las zonas de menor potencial eléctrico (de menor energía), llegando al contacto metálico y luego viaja hasta el cátodo (generando una fotocorriente). No todos los electrones logran escapar, ya que una fracción de ellos recombina con algún hueco (no se muestra en la figura).
3. Difusión del hueco a la zona de agotamiento: Como la juntura SC/electrolito tiene menor potencial, los distintos portadores de carga positivos que son generados en el seno del SC difunden hacia la interfase.
4. Transferencia de carga interfacial: los huecos que fueron capaces de llegar a la interfase son rápidamente ocupados por electrones provenientes de moléculas de agua de la solución, según 1.11. Un mecanismo posible para la REO superficial es propuesto por [Birss, 1986]. En primera instancia, el agua es adsorbida al unirse covalentemente al so-

porte, y pierde dos electrones (que se combinan con dos huecos) y dos protones en dos etapas sucesivas. Cuando quedan dos oxígenos, unidos covalentemente al soporte, lo suficientemente cerca, se unen entre sí, desorbiéndose y formando una molécula de  $O_2$ . En la Figura 2.16 se muestra el mecanismo en forma de diagramas [Conway y Liu, 1990]. Las reacciones involucradas en el mecanismo en medio ácido según *Birss et al.*, son las siguientes:



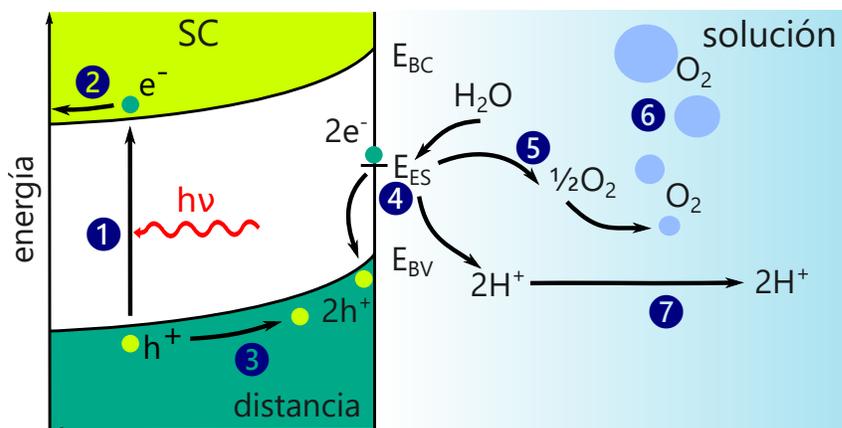
En medio alcalino los mismos autores plantean el siguiente mecanismo:



De esta manera cada hueco que llega a la interfase se recombina con un electrón del agua donado que puede provenir de las etapas 2.85, 2.86, 2.88 ó 2.90.

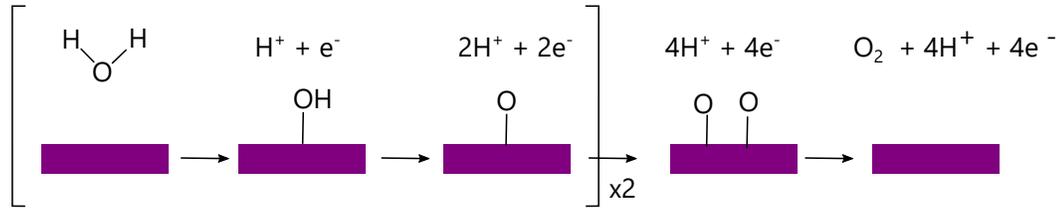
5. Difusión del oxígeno hacia el seno de la solución: el gas difunde debido al gradiente de concentración.
6. Nucleación de moléculas de oxígeno y formación de burbujas: cuando la concentración de  $O_2$  es mayor a la de saturación del solvente, entonces se forman núcleos que coalescen para formar burbujas de tamaño creciente hasta que logran ascender y reventar en la superficie y ser capturadas por un colector del gas.
7. Difusión de protones hacia el seno de la solución y que migran hacia el contraelectrodo de platino (cátodo).

Todas las etapas anteriores ocurren sólo en presencia de luz, y el flujo de portadores de carga está supeditado a un equilibrio dinámico de todas las etapas ya mencionadas.

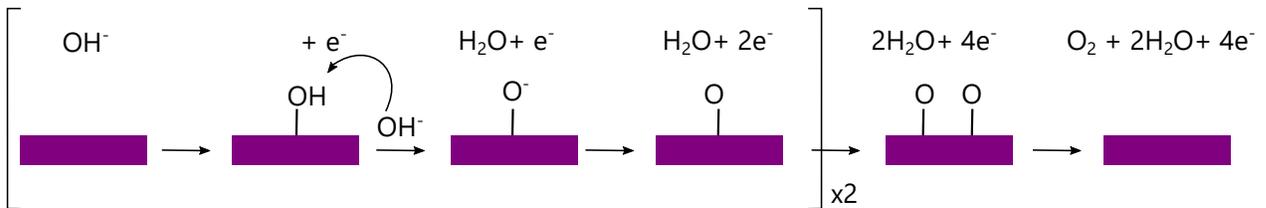


**Figura 2.15:** Fenomenología de la evolución de oxígeno en un ánodo fotosensible [Bard *et al.*, 2002].

### Mecanismo de la REO en medio ácido



### Mecanismo de la REO en medio alcalino



**Figura 2.16:** Mecanismo de oxidación del agua sobre una superficie [Conway y Liu, 1990].

#### 2.4.3.2. Reacción de evolución de hidrógeno (REH)

1. La fotocorriente llega al cátodo. Al estar fabricado este último de un material conductor los electrones se distribuyen en la superficie de éste.
2. Existen dos posibles mecanismos para la REH en una superficie catalítica. Los pasos posibles son los siguientes [Oldham *et al.*, 2011]:

En medio ácido:



En medio alcalino:



La REH puede ocurrir mediante el mecanismo de *Volmer-Heyrovsky* (2.92- 2.93 en medio ácido o 2.95-2.96 en medio alcalino) o *Volmer-Tafel* (2.92-2.94 en medio ácido o 2.95-2.97 en medio alcalino).

3. Transporte del hidrógeno gaseoso desde la interfase hasta la solución.
4. Formación de burbujas de hidrógeno que ascienden y revientan en la superficie, en donde es colectado.

### 2.4.3.3. Eficiencia en una CFE

Existen varios factores que provocan que una CFE no sea capaz de convertir en su totalidad la energía irradiada sobre ella en energía química (enlaces de hidrógeno). Entre los más importantes destacan [Chen *et al.*, 2013]:

1. Reflexión de la luz: no toda la luz incidente logra penetrar al electrolito y al fotoelectrodo. Existen pérdidas por reflexión tanto al ingresar al agua como también al cambiar del medio líquido al SC.
2. Absorción de la luz por otras especies.
3. Separación de portadores de carga: no todos los fotones que logran llegar al ánodo separan efectivamente un  $e^-$  y un  $h^+$ .
4. Eficiencia en el transporte de electrones y huecos: una fracción de los electrones que han sido excitados decae y se recombina con algún hueco.
5. Transferencia de carga: pueden existir pares redox no considerados en solución, provocando que no toda la carga transferida sea utilizada en HDA.
6. Pérdidas entrópicas: además de la emisión espontánea o procesos de recombinación no radiativa que ocurren al juntarse portadores, pueden ocurrir entrapamientos de los electrones en sitios de menor energía que pueda encontrar a su camino.

Debido a lo anterior han sido propuestos indicadores de eficiencia fotoelectroquímicas, entre los cuales se encuentran:

1. ECESAH: eficiencia de conversión en una CFE de energía solar a hidrógeno, o más conocido por sus siglas en inglés: *STH*. Se define como el cociente entre la energía química del hidrógeno producido por unidad de tiempo en una CFE y la potencia suministrada a la celda por el sol, utilizando al espectro MA1,5G como referencia [Chen *et al.*, 2013]:

$$ECESAH = \frac{(\text{mmolH}_2 \text{ s}^{-1}) \cdot (237 \text{ kJ mol}^{-1})}{P_{total} (\text{mW cm}^{-2}) \cdot A (\text{cm}^{-2})} \quad (2.98)$$

2. EFIC: Eficiencia de fotones incidentes a corriente, indica el número de electrones que entran o salen de un fotoelectrodo por cada fotón de determinada longitud de onda (luz monocromática) que incide. Se asume que el contraelectrodo no limita el flujo de corriente a través del circuito [Chen *et al.*, 2013]:

$$EFIC = \frac{\text{electrones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{\text{fotones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}} = \frac{|j_{ph} (\text{mA cm}^{-2})| \cdot 1,2398 (\text{V nm}^{-1})}{P_{mono} (\text{mW cm}^{-2}) \cdot \lambda (\text{nm})} \quad (2.99)$$

# Capítulo 3

## Revisión literaria

Como el proceso de la hidrólisis del agua se divide en dos semireacciones separadas: REO en el ánodo y REH en el cátodo, se puede tratar cualquiera de los dos electrodos como sistema de estudio de manera individual. Este trabajo se enfocará en sólo el ánodo de una CFE, el cual debe poseer propiedades fotosensibles y ser capaz de hacer evolucionar oxígeno debido a la oxidación del agua.

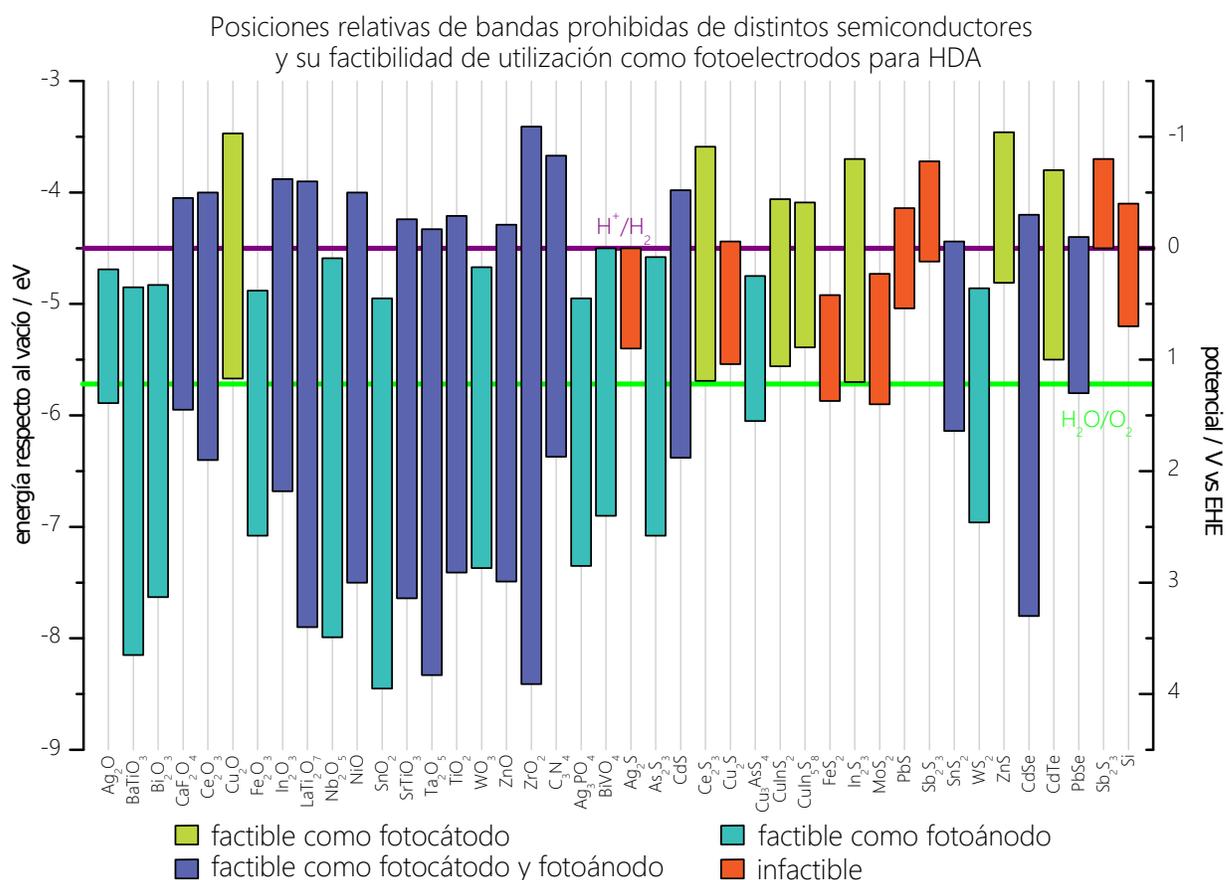
Un material debe cumplir dos requisitos preliminares para poder ser utilizable como fotoelectrodo en una CFE para HDA, los que se mencionarán a continuación. En primer lugar, la energía de banda prohibida del material debe tener un valor mayor a 1,23 eV, para poder ser capaz de aportar la energía suficiente para que la hidrólisis de cada molécula de agua sea factible termodinámicamente y así, poder establecerse un potencial de celda mayor a 1,23 V, y aún más, poder alcanzarse sobrepotenciales anódico y catódico suficientes como para que ocurra la HDA. Una referencia para estimar los valores de  $\eta_a$  y  $\eta_c$  dada en bibliografía es de 400 mV a 10 mA cm<sup>-2</sup> para el proceso anódico (REO) y de 50 mV a 10 mA cm<sup>-2</sup> para el catódico (REH) en una juntura semiconductor/líquido [Walter, 2010]. En segundo lugar, el potencial de banda plana debe ser, en el caso de conducir la REO en un fotoánodo, más negativo que el potencial de equilibrio  $E_{H^+/H_2}$ , o, en el caso de conducir la REH en un fotocátodo, más positivo que  $E_{H_2O/O_2}$ . Esto se sustenta en lo expuesto en la Sección 2.4.1.

En la Figura 3.1 se muestra, similarmente a la Figura 2.11, una comparación entre las energías de las bandas de conducción y valencia de distintos materiales. Es necesario recordar que los potenciales de equilibrio varían con el pH según la ecuación de Nernst, esto implica que un material tendrá un mejor desempeño como fotoelectrodo (mayor ECESAH) a un pH de operación determinado del electrolito de la CFE.

La comunidad científica busca materiales que tengan mayor eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno, y por esto debe tener en cuenta, además de los requisitos recientemente mencionados, el hecho de que la luz solar posea distinta irradiancia espectral a distintas longitudes de onda. Como se aprecia en el espectro MA 1,5G de la Figura 1.5, existe mayor

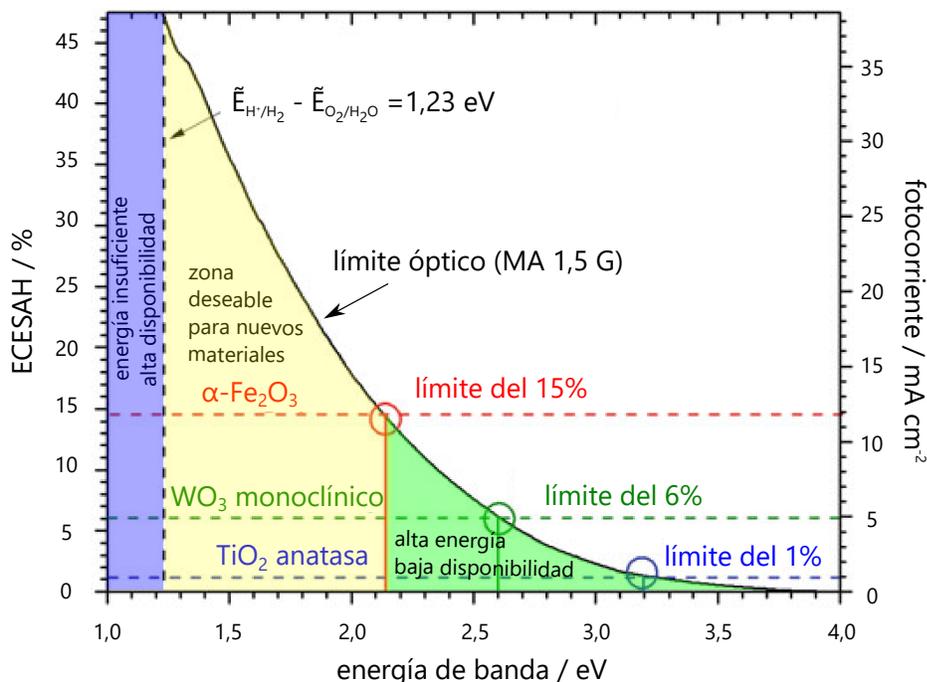
disponibilidad de fotones en el rango visible (3,2 a 1,7 eV) que en el UV (124 eV a 3 eV). La eficiencia máxima de conversión de energía solar a hidrógeno (ECESAH) de las CFE está, por ende, supeditada a la irradiancia espectral de la luz solar a la longitud de onda con energía equivalente a la energía de banda prohibida del material del fotoelectrodo, como se muestra en la Figura 3.2. En el gráfico se definen tres secciones: una zona azul, en la cual no se posee la energía suficiente como para superar el umbral de los 1,23 eV, una zona verde, que comprende energías mayores, pero que son poco abundantes en la luz solar, y una zona amarilla, la cual es de menor energía pero más abundante. Es deseable un material con  $\tilde{E}_{bp}$  en ésta última, ya que podría llegarse a ECESAH de hasta un 45% idealmente sin considerar sobrepotenciales, y de hasta un 25% si se consideran los valores de ejemplo dados [Walter, 2010]. Además de lo anterior, los materiales presentan variaciones en su propiedades según el método mediante el cual han sido fabricados, como también si se le han añadido dopantes.

En la Tabla 3.1 aparece un resumen de los principales métodos empleados en fotoelectroquímica para la obtención de películas delgadas de materiales sobre un soporte conductor conocido como sustrato.



**Figura 3.1:** Posiciones relativas de bandas de distintos semiconductores y factibilidad de ser utilizados como fotoelectrodos para HDA a pH 0 [Li, 2014].

### Eficiencia máxima de una CFE dado el límite óptico



**Figura 3.2:** Eficiencia máxima de una CFE según el límite óptico, en función de la energía de banda del material SC fotosensible [Chen *et al.*, 2013].

**Tabla 3.1:** Principales métodos de elaboración de películas delgadas sobre electrodos para CFE's [Chen *et al.*, 2013].

Método de deposición	Descripción
<b>Deposición física por vapor</b>	Evaporación y posterior condensación de una sustancia de interés sobre un sustrato dentro de una cámara de vacío.
<b>Crecimiento epitaxial por haces moleculares</b>	Es un tipo de deposición física por vapor que se realiza a mayor temperatura y a una presión menor poder obtener una fase condensada de manera lenta y con ordenamiento cristalino.
<b>Deposición química por vapor</b>	Reacción de precursores con componentes volátiles sobre la superficie del sustrato. Se pueden obtener sólidos cristalinos, policristalinos o amorfos.
<b>Electrodeposición</b>	El sustrato sobre el que se quiere depositar debe ser conductor. El precursor es agregado en forma de sal a una solución, generalmente acuosa. Mediante la incorporación de un electrodo de trabajo y un contraelectrodo se aplica una diferencia de potencial en el sistema. Producto de la reacción de óxido-reducción que ocurre, se forma un depósito, que puede ser amorfo o policristalino.

En este trabajo se utilizó la técnica de electrodeposición para obtener películas delgadas de óxidos de molibdeno a partir de soluciones diluidas de molibdato y citrato. El sustrato utilizado es vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). En las siguientes secciones de este capítulo se revisa de manera general la química del molibdeno y del citrato en solución acuosa, como también del óxido de estaño como sustrato.

### 3.1. Química del molibdeno en solución acuosa

El molibdeno es un elemento metálico perteneciente a los metales de transición. Como se aprecia en la Tabla 3.2, tiene varios estados de oxidación posibles. Como efecto de lo anterior,

**Tabla 3.2:** Propiedades seleccionadas del elemento molibdeno

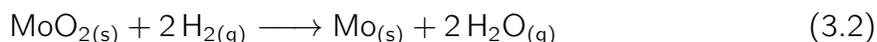
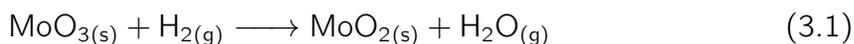
Propiedad	Valor	Referencia
<b>Símbolo</b>	Mo	[NIST, 2015]
<b>Número atómico</b>	42	[NIST, 2015]
<b>Período</b>	5	[NIST, 2015]
<b>Grupo</b>	6	[NIST, 2015]
<b>Peso atómico</b>	95,94	[NIST, 2015]
<b>Configuración electrónica</b>	$[\text{Kr}]4d^55s^1$	[NIST, 2015]
<b>Número de oxidación</b>	-2, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6	[Elwell <i>et al.</i> , 1971]
<b>Punto de fusión</b>	2.896 °C	[Shriver <i>et al.</i> , 2014]
<b>Punto de ebullición</b>	4.912 °C	[Elwell <i>et al.</i> , 1971]
<b>Radio iónico (en paréntesis el número de coordinación)</b>	Mo <sup>6+</sup> : 41 pm (6) 59 pm (6) Mo <sup>5+</sup> : 46 pm (4) 61 pm (6) Mo <sup>4+</sup> : 65 pm (6) Mo <sup>3+</sup> : 69 pm (6)	[Shriver <i>et al.</i> , 2014]
<b>Primera energía de ionización</b>	7,1 eV	[NIST, 2015]
<b>Segunda energía de ionización</b>	16,2 eV	[NIST, 2015]
<b>Tercera energía de ionización</b>	27,2 eV	[NIST, 2015]

puede formar una gran cantidad de compuestos diferentes. El molibdeno es un metal de alta dureza. Esta propiedad es utilizada en la industria siderúrgica (se añade al acero hasta en un 10 %). Este rubro emplea el 80 % de lo que se produce de este elemento a nivel mundial [Shriver *et al.*, 2014]. Chile es el tercer país con mayores reservas de molibdeno, el cual es un subproducto de la minería del cobre [Comisión chilena del cobre, 2014].

### 3.1.1. Especies sólidas de Mo

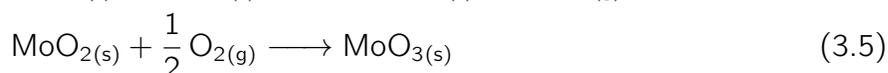
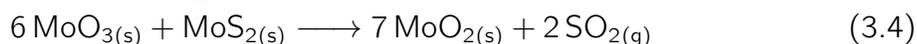
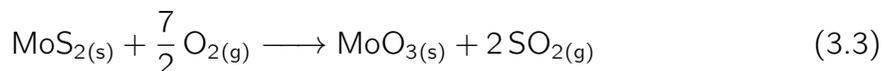
A continuación se describen brevemente los compuestos principales y más estables de molibdeno en estado sólido (en este estado, los estados de oxidación conocidos del Mo van desde +3 hasta +6):

1. Molibdeno metálico (Mo): no es posible encontrarlo en la naturaleza en su estado metálico, ya que se oxida con gran facilidad. Sin embargo, puede ser producido industrialmente mediante la reducción de óxidos de molibdeno con hidrógeno gaseoso [Braithwaite y Haber, 1994].



Tiene un aspecto blanco plateado y es de gran dureza.

2. Óxido de molibdeno (VI) ( $\text{MoO}_3$ ): es un óxido ácido ligeramente soluble en agua (0,490 g en 1.000 cm<sup>3</sup> de agua a 28 °C [Pubchem, 2016b]), de aspecto verde pálido, como se muestra en la Figura 3.3a. Sin embargo, si se calienta sobre su punto de fusión a los 795°C toma un color amarillo intenso [Cotton, 1988]. Es producido en grado técnico mediante un proceso de tostado de  $\text{MoS}_2$  en presencia de aire en un horno que emplea temperaturas comprendidas entre los 250 y los 600 °C [Elwell *et al.*, 1971]. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Su fase cristalina más favorable es la  $\alpha$  ortorrómbica [Scanlon, 2010] (ver las Figuras 3.3b y 3.3c). Ésta última experimenta absorción óptica cuando se tiene en películas delgadas, aproximadamente a los 3,2 eV. También se conoce una fase metastable  $\beta$  que adopta una estructura similar a la del  $\text{ReO}_3$  y el  $\text{WO}_3$ .

El  $\text{MoO}_3$  es utilizado ampliamente en catálisis heterogénea: tiene aplicaciones en hidrocrackeo, procesos de desulfurización, metátesis y reacciones de remoción de óxidos de nitrógeno. También es utilizado en la producción de fibras sintéticas. Por otro lado, ha llamado la atención como material para dispositivos con propiedades electrocrómicas<sup>i</sup> y fotocromáticas<sup>ii</sup>. Además, se ha empezado a utilizar en las baterías de ion litio para mejorar su vida útil.

3. Óxido de molibdeno (V) ( $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ): es un óxido poco abundante en la naturaleza, intermedio entre el  $\text{MoO}_2$  y el  $\text{MoO}_3$ . Es un sólido de color violeta, soluble en soluciones

---

<sup>i</sup>Cambio reversible de color al circular carga a través de él [Granqvist, 1995].

<sup>ii</sup>Cambio reversible de color al ser iluminado con luz de determinada longitud de onda o sobre una irradiancia umbral [Granqvist, 1995].

ácidas entibiadas.

Se puede sintetizar por el calentamiento de molibdeno, finamente molido, con  $\text{MoO}_3$  a  $750^\circ\text{C}$ . También se puede producir agregando amoníaco a soluciones que contienen Mo (V), precipitando  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  de color café, el que da  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  al ser calentado [Cotton, 1988].

Es menos estable en solución acuosa que las especies de Mo (IV) y Mo (VI) y dismuta en ellas (para mayor información ver los potenciales estándar de reducción de especies de molibdeno en la Sección 5.1) [Scanlon, 2010].

4. Óxido de molibdeno (IV) ( $\text{MoO}_2$ ): es un óxido insoluble en agua de aspecto café oscuro-violeta (ver la Figura 3.3d). Es insoluble en cualquier ácido inorgánico que no sea oxidante, sin embargo se puede disolver en ácido nítrico concentrado, oxidándose de Mo (IV) a Mo (VI).

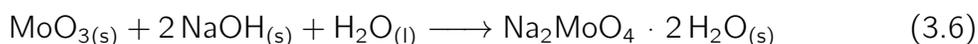
Está presente como mineral en la naturaleza, y su nombre es tugarinovita, pero es muy poco común [Mineralien Atlas, 2016]. Su estructura cristalina es monoclinica del tipo rutilo distorsionado y presenta estructura laminar [Scanlon, 2010] (ver las Figuras 3.3e y 3.3f). Es sintetizado junto al  $\text{MoO}_3$  al ocurrir el conjunto de reacciones dadas por 3.3, 3.4 y 3.5. Además, se puede obtener mediante la reducción del  $\text{MoO}_3$  con hidrógeno o  $\text{NH}_3$  bajo los  $470^\circ\text{C}$  [Cotton, 1988].

Se ha reportado que el  $\text{MoO}_2$  cataliza la deshidrogenación de alcoholes, el reformado de hidrocarburos y biodiésel [Scanlon, 2010].

5. Óxidos y óxidos hidratados no estequiométricos: existe una amplia gama de óxidos de molibdeno que son estables, tanto cristalinos como amorfos. Los átomos de molibdeno pueden estar unidos a grupos oxo, hidroxilo o acuoso, en distinta proporción, dando múltiples formas posibles [Karl-Heinz Tytko, 1986]. Para conocer el estado del arte de la síntesis de este tipo de compuestos, ir a las Tablas 3.3 y 3.4.

6. Molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ): es una sal soluble en agua, presente frecuentemente en forma dihidratada. Es considerablemente más soluble que el  $\text{MoO}_3$  (840 g en  $1.000\text{ cm}^3$  de agua a  $100^\circ\text{C}$  [Pubchem, 2016c]).

La forma más simple de sintetizarlo es a partir de la disolución de  $\text{MoO}_3$  en solución de  $\text{NaOH}$  a  $50\text{-}70^\circ\text{C}$  y cristalizar posteriormente el producto filtrado [Braithwaite y Haber, 1994].



La sal anhidro se prepara al calentar el dihidrato hasta los  $100^\circ\text{C}$ .

7. Sulfuro de molibdeno (IV) ( $\text{MoS}_2$ ): es un componente de la molibdenita, el mineral más abundante de molibdeno en la corteza terrestre. Se obtiene en forma concentrada a través de procesos de flotación, ya que el mencionado mineral tiene un carácter superficial hidrofóbico. A partir del  $\text{MoS}_2$  se pueden producir los óxidos ya mencionados. Posee una estructura laminar, al igual que el  $\text{MoO}_2$  y los calcogenuros similares. La red bidimensional es covalente y hexagonal, las cuales se apilan entre sí por fuerzas de interacción del tipo *Van der Waals*. Esto último le confiere propiedades ópticas y electrónicas, además de ser utilizado como lubricante sólido [Hui Pan, 2014].

**Tabla 3.3:** Estado del arte de la síntesis de óxidos de molibdeno [Katscher et al., 2013].

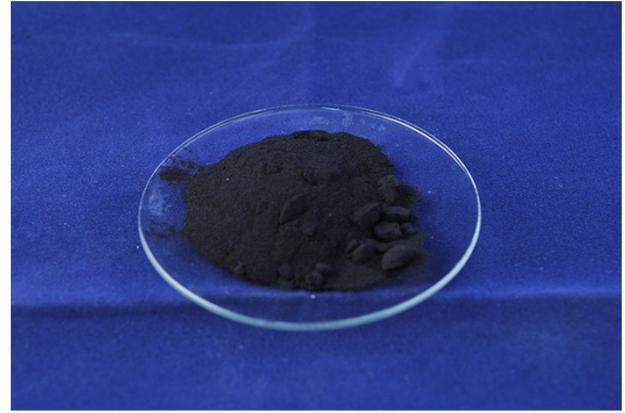
<b>Producto</b>	<b>Aspecto</b>	<b>Agente reductor</b>	<b>Fuente de Mo(VI)</b>
<b>Compuestos de Mo (III)</b>			
Mo(OH) <sub>3</sub>		electrólisis	0,025 M Na <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> , 0,01 a 0,03 N HCl o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Mo(OH) <sub>3</sub>		electrólisis	molibdato de amonio
Mo(OH) <sub>3</sub>		electrólisis	0,5 a 3 N HCl
Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O	depósito denso	electrólisis	electrolito de amonio
Mo(OH) <sub>3</sub>	precipitado negro	Zn	solución levemente ácida
Mo(OH) <sub>3</sub>	precipitado negro	Zn	solución neutra
<b>Compuestos de Mo (IV)</b>			
MoO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	película café oscuro en la superficie de un cátodo de Hg	polarografía	0,125 M Mo, pH>2, presencia de NaCl 3M
MoO <sub>2</sub> · 2,5H <sub>2</sub> O		electrólisis	pH 3,8
MoO <sub>2-n</sub> (OH) <sub>2n</sub> con n desde 0 hasta 2		electrólisis	pH 10,5
MoO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> o CO	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , 200°C, bajo presión
<b>Compuestos de Mo (V)</b>			
MoO(OH) <sub>3</sub>	café, amorfo	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H (de Al y H <sup>+</sup> ), Hg, HI, electrólisis	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , solución ácida
MoO(OH) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O		NaBH <sub>4</sub> en 1,5 a 2 veces la concentración de Mo	pH de 4 a 7
"Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> "			MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , electrodeposición simultánea de MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y Ag <sup>+</sup>

Estado del arte de la síntesis de óxidos de molibdeno (continuación) [Katscher et al., 2013].

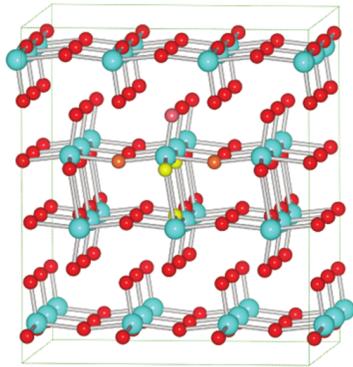
<b>Producto</b>	<b>Apariencia</b>	<b>Agente reductor</b>	<b>Fuente de Mo (VI)</b>
$\text{MoO}_{2,75} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	azul, amorfo	Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ acidificado con HCl.
$\text{MoO}_{2,8} \cdot 1,2\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	azul, amorfo	$\text{SO}_2$	molibdato alcalino, acidificado con HCl o $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{MoO}_{2,8} \cdot \text{H}_2\text{O}$	azul, amorfo	Mo en bajo estado de oxidación	$\text{MoO}_3$ en HCl concentrado
$\text{MoO}_{2,83} \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_6\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	azul, amorfo	$\text{MoCl}_5$ en solución acuosa	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$
$\text{MoO}_{2,83} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	azul oscuro	electrólisis	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ en $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Mo}_{2,88} \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	azul	Mo (III)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , pH 0,4
$\text{Mo}_{2,88} \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	azul	SnCl <sub>2</sub>	solución de $\text{MoO}_4^{2-}$ acidificada
$\text{MoO}_{2,88} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	azul negruzco	electrólisis	8,2 g $\text{MoO}_3$ en 22 ml de solución HCl 6 M
$\text{MoO}_{2,80} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MoOO}_{2,93} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	amorfo	Mo (V) en solución de HCl	solución de Mo (VI) y HCl



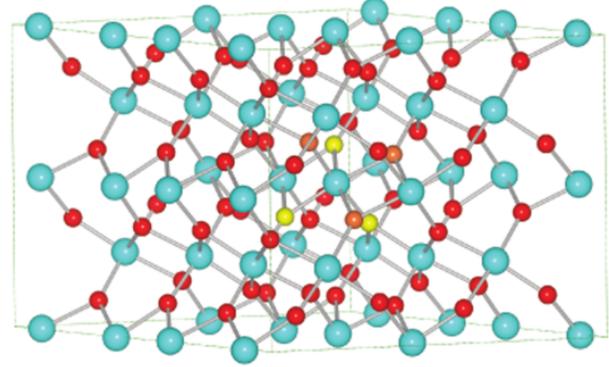
**(a)** Óxido de molibdeno (VI) ( $\text{MoO}_3$ ) [Indiamart, 2016].



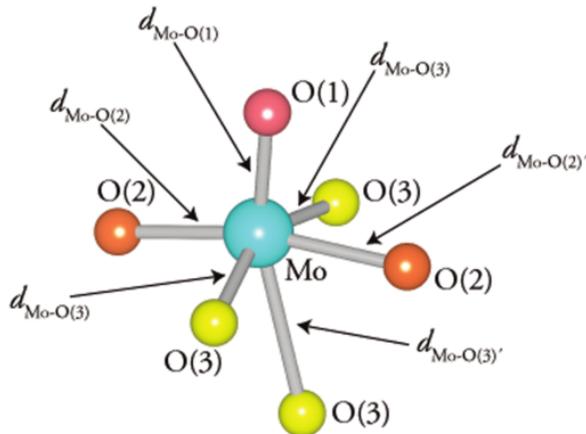
**(d)** Óxido de molibdeno (IV) ( $\text{MoO}_2$ ) [AAA Molybdenum, 2016].



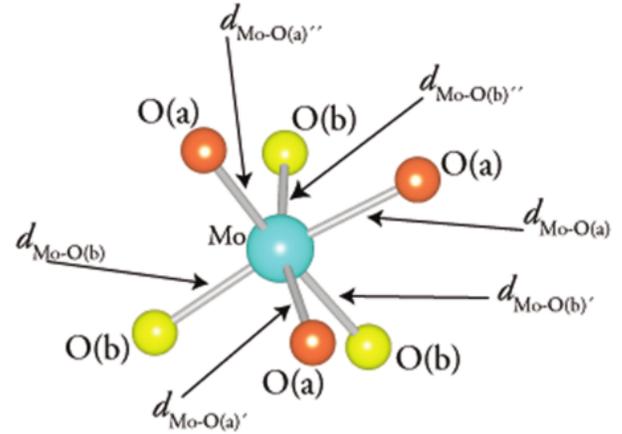
**(b)** Estructura cristalina ortorrómbica del  $\alpha\text{-MoO}_3$  [Scanlon, 2010].



**(e)** Estructura cristalina monoclinica tipo rutilo distorsionado del  $\text{MoO}_2$  [Scanlon, 2010].



**(c)** Octaedro de coordinación del  $\text{MoO}_3$ . Existen tres sitios cristalinos cristalográficamente distintos para el O (entre paréntesis el número de coordinación de cada uno) [Scanlon, 2010].

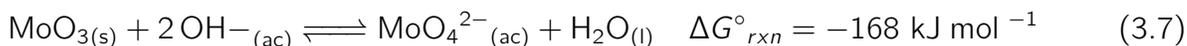


**(f)** Octaedro de coordinación del  $\text{MoO}_2$ . Existen dos sitios cristalinos cristalográficamente distintos para el O [Scanlon, 2010].

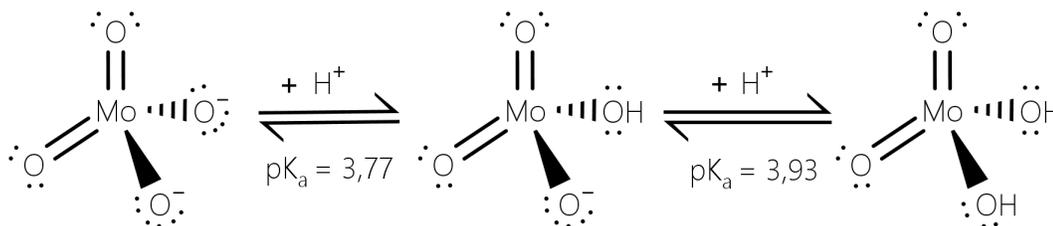
**Figura 3.3:** Aspecto visual y estructuras cristalinas del  $\text{MoO}_3$  y el  $\text{MoO}_2$ .

### 3.1.2. Especies de Mo en solución acuosa

El óxido de molibdeno (VI) puede disolverse en agua formando el ión molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), la forma predominante del Mo en medio acuoso. Su disolución requiere consumir iones hidroxilo, por ende, ocurre con mayor facilidad en medios alcalinos. La Figura 3.3 muestra la estructura de Lewis del molibdato y las reacciones de protonación asociadas a éste.



El  $\text{MoO}_4^{2-}$  puede estar más o menos protonado dependiendo del pH, siendo la forma deprotonada la más estable en ambientes alcalinos:



**Figura 3.4:** Estructuras de Lewis del  $\text{MoO}_4^{2-}$  y sus formas protonadas  $\text{HMoO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  [Ozeki *et al.*, 1988].

Por otro lado, los iones molibdato son capaces de unirse entre sí para formar conglomerados iónicos de mayor tamaño denominados poliisomolibdatos (PIM). Sólo un bajo porcentaje del molibdeno disuelto está en forma de éstos, aunque su preponderancia es mayor a medida que aumenta la concentración de Mo en solución. Los principales poliisomolibdatos son el  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y el  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  con formas protonadas como  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$  y  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ . Otros PIM se presentan en la Tabla 3.5. En el Anexo 5.1.4 aparecen distintas constantes de acidez de especies de Mo en fase acuosa.

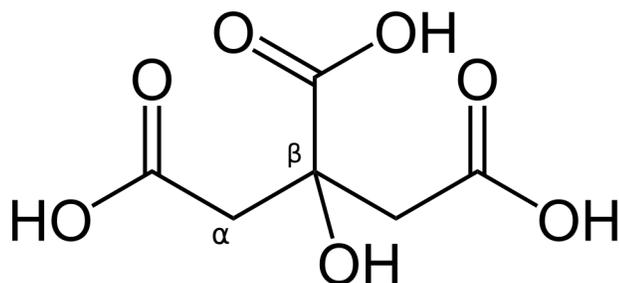
**Tabla 3.5:** Principales poliisomolibdatos y sus nombres. [Braithwaite y Haber, 1994]

Especie predominante	Nombre
$\text{Mo}_{12}\text{O}_{37}^{2-}$	dodecamolibdato
$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	octamolibdato
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	para(hepta)molibdato
$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	dimolibdato
$\text{MoO}_4^{2-}$	molibdato

## 3.2. Química del citrato en solución acuosa

### 3.2.1. Características del ácido cítrico

El ácido cítrico o *ácido 2-hidroxiopropano 1,2,3-tricarboxílico* es un ácido orgánico tricarbónico de fórmula  $C_6H_8O_7$  ó  $H_4cit$ , cuya estructura se muestra en la Figura 3.5.



**Figura 3.5:** Estructura de Lewis del ácido cítrico [Apelblat, 2014].

En su estructura se puede ver la presencia de un carbono central quiral, tres grupos carboxilos y un hidroxilo en el carbono central. Los hidrógenos de los grupos carboxílicos son los que le confieren acidez a la molécula ( $pK_{a1} = 3,16$ ,  $pK_{a2} = 4,85$  y  $pK_{a3} = 6,39$ ) [Apelblat, 2014]. El hidrógeno del grupo hidroxilo no se desprende con tanta facilidad como los otros.

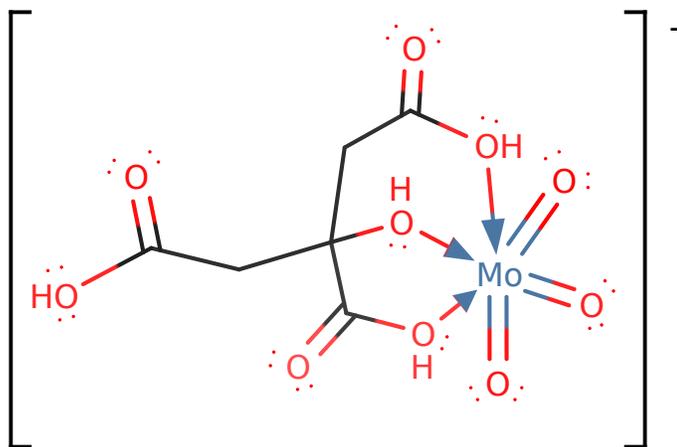
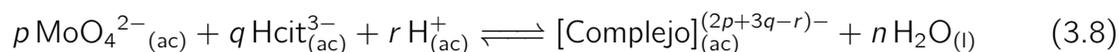
El ácido cítrico es un compuesto presente en los sistemas biológicos. Su síntesis a partir de azúcares es necesaria para obtener energía a partir de la oxidación de proteínas, ácidos grasos o azúcares a través del ciclo de Krebs (también conocido como ciclo del ácido cítrico). Debido a lo anterior, este compuesto es abundante en el ambiente.

A nivel industrial, actualmente se obtiene de forma mayoritaria del proceso de fermentación de materia vegetal con alto contenido de azúcares disponibles (maíz, trigo, papa). Por otro lado, es biodegradable, y por ende seguro para los consumidores y el medio ambiente.

Este ácido se caracteriza por tener un mayor efecto amortiguador del pH en comparación con el de otros ácidos orgánicos. Además, posee la característica de acomplejar casi cualquier catión metálico. Estas dos propiedades lo hacen un buen aditivo para los detergentes y jabones. Se utiliza ampliamente en la industria alimenticia por sus propiedades antioxidantes (inhibe la oxidación de las frutas o del vino), acidulantes, estabilizantes y emulsificantes. Otros usos que tiene es el de limpiador de calderas y tuberías que transportan agua caliente (removedor de sarro), en electroplateado y limpieza de metales, y también de aditivo en la industria papelera, textil, y fotográfica [Apelblat, 2014].

### 3.2.2. Complejación de molibdato con citrato

Como se puede apreciar en la Figura 3.5, el ácido cítrico, en forma de citrato ( $\text{Hcit}^{3-}$ ) es un ligando tridentado, ya que coordinan el grupo  $\alpha$ -carboxilo, y uno de los dos  $\beta$ -carboxilo y el  $\beta$ -hidroxilo. Las reacciones de complejación de molibdato ocurren de la siguiente manera genérica:



**Figura 3.6:** Estructura de Lewis del citrato-molibdato más simple completamente protonado: [1,1,4]. Producto de la formación de este complejo se forma una molécula de agua.

Cabe destacar que los complejos resultantes se representan por la notación  $[p,q,r]$ , en donde  $p$ ,  $q$  y  $r$  son números enteros y corresponden a los coeficientes estequiométricos de la Reacción 3.8. El monómero formado por un molibdato y un citrato puede estar en distintos grados de protonación:  $[1,1,1]$ ,  $[1,1,2]$ ,  $[1,1,3]$  ó  $[1,1,4]$  (éste último se muestra en la Figura 3.6). Existen dímeros e incluso tetrámeros de citrato-molibdatos, los cuales se enlazan entre sí mediante algún oxígeno no coordinado del molibdato [Zhou, 2000]. Además, los citrato-molibdatos poseen un grupo carboxilo no coordinante por cada citrato ligante que puede encontrarse en distintos grados de protonación, al igual que los oxígenos que coordinan al Mo.

Cruywagen *Cet al.* realizaron múltiples mediciones de parámetros termodinámicos de reacciones del molibdeno en solución acuosa  $1 \text{ mol/dm}^{-3}$  NaCl. En una de sus publicaciones, dichos autores determinan las constantes de formación de los citrato-molibdatos más simples, las cuales se pueden ver en la Tabla 5.1 de la Sección 5.1.6 [Cruywagen *et al.*, 1995].

### 3.3. Óxido de estaño como sustrato en procesos de electrodeposición

Las películas delgadas de óxido de estaño (IV) han ido ganando importancia en distintos campos de la tecnología debido a que son un material semiconductor intrínseco tipo n que tienen una alta transmitancia óptica en el rango UV/visible, buena conducción eléctrica y reflejan la radiación infrarroja. Se puede producir películas de  $\text{SnO}_2$  mediante distintos métodos, como la pirólisis vía aerosol, PVA, (en inglés *spray pyrolysis*) o deposición química por vapor [Shamala, 2006].

En particular el proceso de PVA consiste en atomizar una solución que contiene un precursor (por ejemplo,  $\text{SnCl}_4$ ) disuelto en un solvente orgánico (por ejemplo, alcohol isopropílico) sobre una superficie de vidrio calentada entre 300 y 400°C [Patil, 1999].

Para mejorar sus propiedades se agregan dopantes a la solución precursora. En particular destacan los dopajes con flúor y antimonio. Para obtener  $\text{SnO}_2:\text{F}$  se agregan compuestos con flúor tales como  $\text{SnF}_2$ , HF, o  $\text{NH}_4\text{F}$ , mientras que para sintetizar  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  se utiliza  $\text{SbCl}_3$  [Patil, 1999].

La  $\tilde{E}_{bp}$  del  $\text{SnO}_2$  se encuentra entre 3,6 y 3,9 eV, en forma intrínseca [Arjan Berger, 2016] (energía similar a la del rango UV). Múltiples publicaciones arrojan que el dopaje, en cantidades adecuadas, disminuye la resistencia superficial, aumenta la concentración de portadores y hace variar la energía de banda prohibida, manteniendo su transparencia en el rango UV-Vis [Patil, 1999].

Shamala *et al.* obtuvieron valores de  $\tilde{E}_{bp}$  entre 3,15 y 3,35 eV y transmitancias entre 55 y 85 % en el rango 350-850 nm para el  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ . Además, atribuye el descenso de la resistividad al dopar con F a la sustitución del anión  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{F}^-$  en la red cristalina [Shamala, 2006]. Sánchez-García *et al.*, por otro lado, obtuvieron depósitos de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  con  $\tilde{E}_{bp}$  del orden de los 3,9 eV [Sánchez-García, 2012].

Es también utilizado el dopaje con indio (In). El film se conoce como ITO (*Indium-doped tin oxide*). Plá Cid *et al.* estudiaron el comportamiento de láminas delgadas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  y del  $\text{SnO}_2:\text{In}$  ante la polarización catódica [Cid *et al.*, 2013]. El grupo concluye que el primero es más estable que el segundo.

También es importante destacar que las películas del material semiconductor deben ser lo más delgadas posibles por el hecho de que el grosor disminuye la conductividad del electrodo. Por otro lado, si las capas son demasiado gruesas, las capas más alejadas de la fuente luminosa no son capaces de absorber fotones y generar los portadores de carga necesarios para el fotovoltaje, y son por ende, un impedimento al paso de fotocorriente [Bard *et al.*, 2002].

### 3.4. Estado del arte de la producción de películas delgadas de óxidos de molibdeno mediante electrodeposición

En esta sección se revisan los trabajos de tres grupos encontrados al investigar sobre la electrodeposición de películas delgadas de óxidos de molibdeno. Aunque el primer grupo ocupa acero como sustrato, contiene información atinente. Los otros dos realizan electrodeposición sobre materiales basados en óxidos de estaño. Estos trabajos son lo más similar al tema estudiado en esta memoria que se encontró en la literatura disponible.

El grupo de Shembel *et al.* efectuó electrodeposición de películas delgadas de óxidos de molibdeno sobre acero [Shembel, 2005] variando la solución precursora de molibdeno: la primera es una solución acuosa saturada en molibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , ( $320 \text{ g dm}^{-3}$ , pH entre 6,5 y 7,0) y la segunda, de molibdato de sodio,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , (entre  $420$  y  $450 \text{ g dm}^{-3}$ ). Las densidades de corriente utilizadas fueron invariantes en el tiempo (potenciometrías) y comprendidas entre  $10$  y  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Las películas obtenidas contenían óxidos no estequiométricos de la forma  $\text{MoO}_x\text{nH}_2\text{O}$  con  $x$  en el rango  $2,75$ - $2,88$  y  $n$  entre  $1,33$ - $1,38$ .

El grupo de Patil *et al.* publicó sobre la producción de películas delgadas de óxido de molibdeno (IV) electrodepositadas sobre  $\text{SnO}_2:\text{F}$  [Patil, 2006]. Se utilizó una solución acuosa precursora de molibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , a una concentración de  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  a pH 9. El sustrato fue limpiado previamente en un baño en solución sulfocrómica, con el fin de mejorar la adhesión del depósito, y luego fue enjuagado con agua destilada. El método de electrodeposición utilizado fue potenciométrico, al forzar una densidad de corriente de  $-1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  en el electrodo durante tiempos menores a un minuto. Las curvas de corriente en el tiempo arrojaron que no era viable electrodepositar por tiempo superior al minuto, debido a que el óxido empezaba a disolverse. Un análisis de espectroscopía de IR arrojó señales provenientes de modos vibracionales de enlaces H-O-H, O-H y Mo-OH. Mediante análisis termogravimétrico se concluyó que existen moléculas de agua intercaladas en el depósito. Al analizar las muestras con difracción de rayos X se mostró que el óxido es amorfo, y al ser sometido a temperaturas superiores a  $350^\circ\text{C}$  se cristaliza. El grupo determinó que el óxido es semiconductor, no estequiométrico, tiene fórmula  $\text{MoO}_{2-n}(\text{OH})_{2n}$  y es de color café. La energía de banda del material es de  $2,83 \text{ eV}$  y se debe a transiciones directas permitidas.

El grupo de Dukstiene *et al.* realizó estudios de electrodeposición en presencia de citrato entre los años 2011 y 2015. Se utilizó como sustrato  $\text{SnO}_2$  intrínseco, sobre el cual se electrodepositó previamente selenio (Se). La limpieza previa del  $\text{SnO}_2$  fue realizada con ácido nítrico  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , luego con acetona, y finalmente lavado con agua destilada. La electrodeposición del Se fue a través de la aplicación de una corriente catódica de  $-1,0 \text{ mA}$  durante 10 minutos a  $293 \text{ K}$ . Se generó una capa de selenio de  $90 \text{ nm}$  de espesor, sobre la cual se electrodepositan óxidos de molibdeno. La solución precursora de Mo estaba compuesta por  $0,22 \text{ mol dm}^{-3}$  de citrato de sodio,  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , y por  $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$  de molibdato de sodio,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , con pH de  $8,3$  [Dukštie, 2011]. Se aplicó voltametría cíclica para encontrar pi-

cos de reducción que puedan atribuirse potencialmente al ion molibdato, registrando a este en potenciales comprendidos entre -0,8 y -0,6 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.). Además se electrodepositó de manera cronoamperométrica óxidos de molibdeno aplicando un valor de potencial fijo en un rango comprendido entre -0,9 y -1,2 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.). Al caracterizar los depósitos mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), se corroboró la existencia de picos de Mo(IV), Mo(VI) y Se. Los autores señalan que el propósito de depositar previamente una capa de selenio es favorecer la pérdida de moléculas de agua en la película del óxido de molibdeno hidratado.

En una segunda publicación [Dukštie, 2012] el grupo realizó con mayor exhaustividad una caracterización morfológica y óptica de los depósitos idénticos a los anteriormente formados. Se determinaron las energías de banda de distintos depósitos, cuyos valores varían según su grosor, entre 2,38 y 2,53 eV. El método de medición empleado fue el de espectrofotometría, y a través de la transformación de los espectros obtenidos en gráficos de Tauc se pudieron vincular estos valores con transiciones de banda directas permitidas.

En un tercer artículo [Dukštienė, 2013], se caracterizan las propiedades fotoelectroquímicas de estos depósitos al ser iluminados con luz ultravioleta de  $\lambda_{max}=366$  nm. Al analizar las curvas de corriente/potencial en condiciones de luz y oscuridad en un proceso de voltametría de barrido lineal entre 0 y 1,4 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.), se concluye que los electrodos fotocatalizan la REO. Además, cuantifican la capacidad de los electrodos de generar un fotovoltaje mediante la medición del potencial de circuito abierto de la celda conformada por el electrodo fotosensible, un CE de platino, en una solución 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH 2. Este potencial fue medido tanto en luz como en oscuridad, obtuyéndose diferencias de hasta 0,4 V entre los potenciales de circuito abierto de un mismo electrodo. El valor de los potenciales disminuye en presencia de luz, lo que es una propiedad de semiconductores tipo n.

### 3.5. Recapitulación y objetivos

Habiendo expuesto sucintamente los fundamentos teóricos sobre el funcionamiento de las celdas fotoelectroquímicas para la hidrólisis del agua, y revisadas las características del molibdeno, el citrato, el óxido de estaño (IV) y el estado del arte de la elaboración de películas delgadas de óxidos de molibdeno sobre óxido de estaño mediante electrodeposición, se puede enunciar el objetivo general de este trabajo.

El objetivo general del trabajo de memoria de título es confeccionar un fotoánodo, que sea sensible a la luz en el rango UV-visible, basado en óxidos de molibdeno electrodepositados sobre óxido de estaño dopado con flúor, utilizando como electrolito soluciones diluidas de molibdato (0,01 mol dm<sup>-3</sup>) con y sin citrato a una concentración equimolar, para ser fotocatalizador de la REO en una celda fotoelectroquímica para hidrólisis de agua.

El trasfondo de este trabajo es fabricar un electrodo que sea: nuevo, es decir, que no haya sido reportado antes en bibliografía; reproducible y que posea una energía de banda prohibida que sea, idealmente, situable entre 1,5 y 2,1 eV (la zona amarilla de la Figura 3.2) para tener una alta ECESAH.

Para el cumplimiento de lo anterior, los objetivos específicos son los siguientes:

1. Recopilar información termodinámica del molibdeno, y elaborar con ésta diagramas de Pourbaix y de Latimer para poder determinar la región de estabilidad del fotoánodo y así determinar un rango de pH en el que pueda operar la CFE sin degradarse. A partir de esta información se busca confeccionar un modelo que calcule la concentración de las especies disueltas a distintos pH, de las soluciones acuosas de molibdeno y de molibdeno con citrato, con el propósito de sugerir un rango de pH adecuado para la electrodeposición de óxidos de molibdeno y dilucidar cuáles son las especies de molibdeno presentes en el electrolito.
2. Determinar el rango de potencial adecuado para poder electrodepositar dichos óxidos sobre  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , a partir de las soluciones ya mencionadas en el objetivo general.
3. Evaluar el efecto que tiene la adición del ion citrato en la solución precursora en concentración equimolar a la de molibdato, en el proceso de electrodeposición y en las características que posean las películas formadas. Se emplearán técnicas de XPS, microscopía electrónica de barrido (SEM), fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS), espectrofotometría, mediciones de potencial de circuito abierto y voltametrías de barrido lineal, tanto en oscuridad como en iluminación con luz UV.

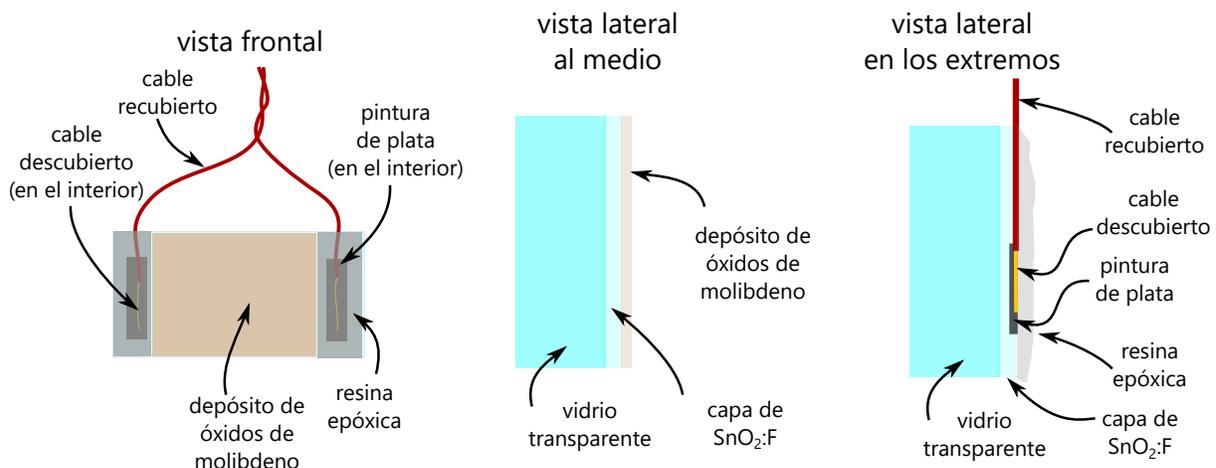
# Capítulo 4

## Metodología

### 4.1. Antecedentes

#### 4.1.1. El fotoánodo

Como el objetivo central de esta investigación fue fabricar fotoánodos a partir de soluciones diluidas de citrato y molibdato, se describe brevemente el diseño del electrodo que se construyó, el cual se muestra en la Figura 4.1. El soporte mecánico corresponde a un vidrio transparente (2 x 1 cm, 3 mm de espesor) que tiene una capa de óxido de estaño dopado con flúor,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , el cual conduce la corriente eléctrica. Dos cables descubiertos sólo en los extremos se pegaron al mencionado lado conductor del vidrio, con la ayuda de pintura de plata y aislados con un recubrimiento de resina epóxica, con la intención de impedir la reacción del cobre o la plata al estar en contacto con la solución al sumergir el electrodo. Se emplearon dos cables en lugar de uno para mejorar la distribución de corriente en la superficie del fotoánodo.



**Figura 4.1:** Diseño del fotoánodo fabricado en este trabajo (vistas frontal y lateral). *Nota: las dimensiones han sido alteradas intencionalmente.*

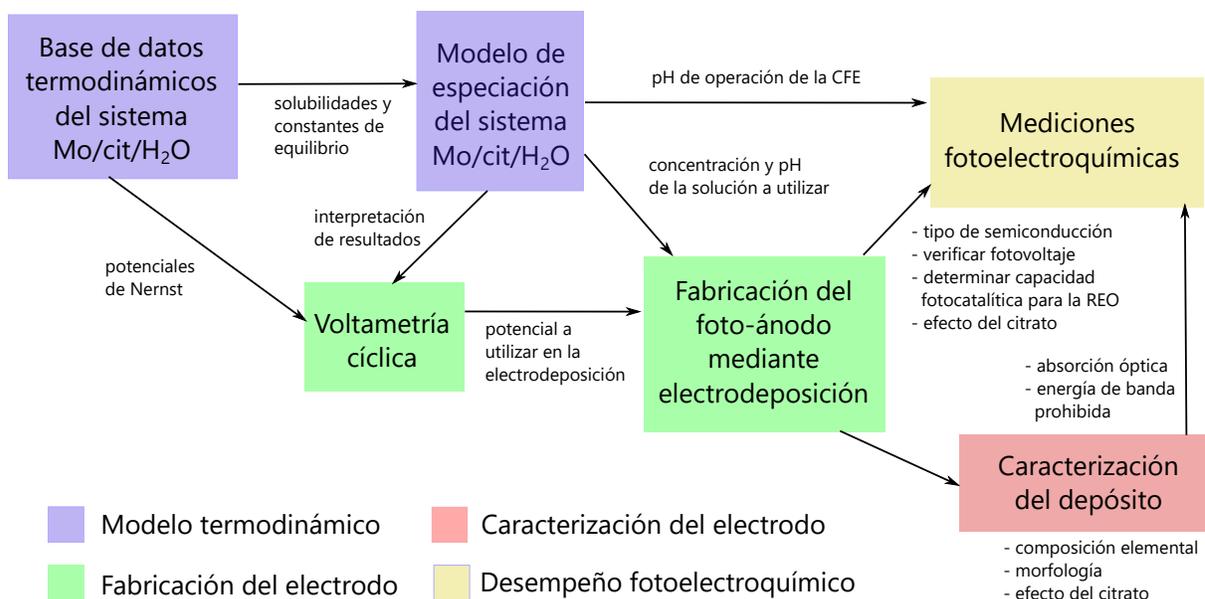
## 4.1.2. Soluciones para la electrodeposición

Las soluciones utilizadas para la electrodeposición fueron dos: la primera contiene óxido de molibdeno (VI),  $\text{MoO}_3$ ,  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  y la segunda citrato de sodio dihidrato,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , y óxido de molibdeno (VI) a concentración equimolar de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Se ajustó el pH de estas soluciones mediante la adición de hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$  en cantidad variable. En primera instancia esta concentración fue escogida para no tener problemas de solubilidad del  $\text{MoO}_3$  (tal como se expuso en la Sección 3.1.1, éste es ligeramente soluble en agua pura) e intentar que la solución tuviese, por asuntos de simplicidad, sólo  $\text{MoO}_4^{2-}$ , la especie que se interesa reducir (a concentraciones mayores aparecen PIM según lo reportado por [Ozeki *et al.*, 1988] y [Mitchell, 2009]). El pH del electrolito a utilizar en la electrodeposición se definió utilizando un modelo de especiación que será descrito posteriormente.

Finalmente, se compararon los depósitos formados en ambas soluciones en lo que respecta a: proceso de fabricación, composición y desempeño fotoelectroquímico para conducir la REO en una CFE.

## 4.1.3. Plan de trabajo

Para cumplir los objetivos de este trabajo se siguió una metodología que se expone de manera general en la Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Esquema del plan de trabajo. La metodología está organizada en cuatro macroetapas, cada una representada por un color.

La primera fase del trabajo (en color azul) es teórica, y comienza con la recopilación de

información termodinámica de las principales especies del molibdeno, en fase sólida y en solución acuosa, como también de los complejos que puede formar el molibdeno con el ácido cítrico (citrato-molibdatos). Con esta información (potenciales estándar de pares de óxido-reducción, solubilidades, constantes de acidez, de formación de complejos, etc.) se pueden realizar, bajo ciertos supuestos, balances de masa por especie y determinar las concentraciones en el equilibrio en el rango de pH comprendido entre 0 y 14. Del resultado obtenido se determinó el pH más adecuado para favorecer la electrodeposición.

En una segunda fase (en color verde) de experimentos electroquímicos, se harán mediciones de voltametría cíclica para determinar a qué potenciales se puede depositar óxidos de molibdeno en el sustrato mediante técnicas cronoamperométricas (mantención de un potencial en el electrodo constante en el tiempo), ya sea en la presencia o ausencia de citrato.

En una tercera etapa (en color rojo) incluyó la caracterización de los depósitos formados, incluyendo técnicas de espectroscopía en el rango visible, de fotoelectrones emitidos por rayos X, de fluorescencia por energía dispersiva y por microscopía electrónica de barrido. Con todo lo anterior se corroboró que efectivamente hubiera molibdeno en los depósitos, su estado de oxidación, su abundancia relativa, estructura, coeficiente de absorción y su energía de banda prohibida.

En la cuarta y última etapa (en color amarillo) evaluó la capacidad de los foto-ánodos, para generar fotovoltaaje y fotocatalítica, que tiene el depósito y en particular determinar si es útil como un fotoánodo para conducir la REO en una CFE.

## **4.2. Termodinámica del sistema molibdeno/citrato en solución acuosa**

### **4.2.1. Recopilación de una base de información termodinámica**

Se buscó en bibliografía información de las principales especies de molibdeno ya sea en solución acuosa como en estado sólido.

Luego de elegir las especies fundamentales (que han sido reportadas de manera más clara y reiterada en bibliografía), se procedió a investigar sobre los datos de potenciales de reducción y constantes de equilibrio de distintas reacciones entre a dichas especies, como también con el citrato en solución acuosa.

Posteriormente, se procedió a organizar la información y seleccionar un único valor en el caso de datos que tuviesen diferencias considerables entre los valores reportados, todo esto utilizando como criterio la confiabilidad de las fuentes y la forma mediante la cual fueron

obtenidos o calculados.

Los datos que no fueron encontrados en bibliografía fueron calculados a partir de  $\Delta G_{rxn}^{\circ}$  de otras reacciones, utilizándose la propiedad aditiva de la función de Gibbs.

## 4.2.2. Modelo de especiación de molibdeno y citrato en solución acuosa

### 4.2.2.1. Finalidad

Utilizando la información recopilada se pudo programar un código en el programa *MATLAB* para poder calcular las concentraciones de las especies presentes en solución al tener distintos valores de concentración total de Mo, de citrato y pH.

Se pudo obtener los gráficos de especiación para dos sistemas: el primero es Mo-H<sub>2</sub>O con concentración total de molibdeno igual a  $c_{Mo} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , y el segundo es Mo-H<sub>2</sub>O-citrato, en donde la concentración total de molibdeno es igual a  $c_{Mo} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  y la de citrato es  $c_{Na_3Hcit} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 4.2.2.2. Parámetros del sistema

- El sistema es cerrado, y se encuentra a una temperatura de 298 K y a una presión de 1 atm, ambas fijas.
- Se añade MoO<sub>3</sub> a una solución de agua destilada como fuente de molibdeno a una concentración molar  $c_{Mo} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- Se añade Na<sub>3</sub>Hcit a la solución como fuente de citrato a una concentración molar  $c_{cit} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- Se añade NaOH a la solución a concentración  $c_{NaOH}$ . El modelo calculará el valor de este parámetro dado un pH.
- El sistema está en equilibrio termodinámico.

### 4.2.2.3. Supuestos utilizados

Para el planteamiento del sistema de ecuaciones de balance material se tomaron los siguientes supuestos:

- Se desprecian las pérdidas de agua por evaporación.
- Se utiliza la aproximación de la actividad de cada uno de los solutos a la concentración molar de las especies, ya que se trabajará en soluciones diluidas. Por ende, se toman todos los coeficientes de actividad iguales a la unidad.
- Se consideran los productos de la autoionización del agua: H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>.
- Se consideran las especies estables de molibdeno de las que se encontró información: MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, MoO<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, HMoO<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>5-</sup>, MoO<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>.
- Se consideran sólo las especies de citrato: H<sub>4</sub>cit, H<sub>3</sub>cit<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>cit<sup>2-</sup> y Hcit<sup>3-</sup>.

- Se consideran los 14 citrato-molibdatos más abundantes según [Cruywagen *et al.*, 1995]: [1, 1, 1], [1, 1, 2], [1, 1, 3], [1, 1, 4], [2, 2, 4], [2, 2, 5], [2, 2, 6], [1, 2, 4], [1, 2, 5], [1, 2, 6], [2, 1, 3], [2, 1, 4], [2, 1, 5] y [4, 2, 10].
- Se incluye la especie  $\text{Na}^+$  utilizada como contraion del ion citrato, y como catión producido por el NaOH para el ajuste del pH. Tanto el citrato de sodio, como el hidróxido de sodio son electrolitos fuertes [Apelblat, 2014], [Chang, 2010], por lo que sus reacciones de disociación en medio acuosa ocurren de forma completa.
- El sistema está en estado de equilibrio termodinámico.

#### 4.2.2.4. Balances de masa y carga

El sistema de ecuaciones a resolver es el siguiente:

##### Balance de molibdeno:

$$C_{Mo} = [MoO_4^{2-}] + [HMoO_4^-] + [H_2MoO_4] + 7 [Mo_7O_{24}^{6-}] + 7 [HMo_7O_{24}^{5-}] + 8 [Mo_8O_{26}^{5-}] + [C_{111}] + [C_{112}] + [C_{113}] + [C_{114}] + 2 [C_{224}] + 2 [C_{225}] + 2 [C_{226}] + [C_{124}] + [C_{125}] + [C_{126}] + 2 [C_{213}] + 2 [C_{214}] + 2 [C_{215}] + 4 [C_{4210}] + \frac{\eta_{MoO_3}}{V} \quad (4.1)$$

##### Balance de citrato:

$$C_{Na_3Hcit} = [Hcit^{3-}] + [H_2cit^{2-}] + [H_3cit^-] + [H_4cit] + [C_{111}] + [C_{112}] + [C_{113}] + [C_{114}] + 2 [C_{224}] + 2 [C_{225}] + 2 [C_{226}] + 2 [C_{124}] + 2 [C_{125}] + 2 [C_{126}] + [C_{213}] + [C_{214}] + [C_{215}] + 2 [C_{4210}] \quad (4.2)$$

En donde se reemplaza la concentración molar de cada especie por expresiones en función de constantes de equilibrio, la concentración de protones,  $[H^+]$ , de molibdato,  $[MoO_4^{2-}]$ , y otra de citrato,  $[Hcit^{3-}]$ , como se aprecia en la Tabla 4.1.

La concentración de protones,  $[H^+]$ , se relaciona con el pH según:

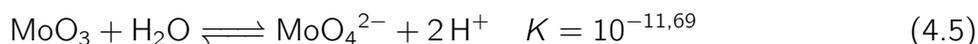
$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (4.3)$$

La concentración de hidroxilos,  $[OH^-]$  se relaciona con el pH según:

$$[OH^-] = K_w 10^{pH} \quad (4.4)$$

En la Tabla 4.2 aparecen los valores de las constantes de equilibrio utilizadas en la Tabla 4.1.

Todas las especies están disueltas en el agua salvo el  $\text{MoO}_3$ , por lo cual se tomó como incógnita al cociente  $\frac{n_{\text{MoO}_3}}{V}$ . El  $\text{MoO}_3$  está involucrado en un equilibrio heterogéneo:



Si se manipula algebraicamente la expresión matemática de la constante de equilibrio de 4.5:

$$K = \frac{a_{\text{MoO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{MoO}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}} = [\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 \quad (4.6)$$

Se llega al siguiente criterio para determinar la presencia de  $\text{MoO}_3$ :

$$2pH - \log_{10} [\text{MoO}_4^{2-}] \begin{cases} < 11,69 & \Rightarrow \text{solución sobresaturada (hay MoO}_3) \\ = 11,69 & \Rightarrow \text{solución saturada (no hay MoO}_3) \\ > 11,69 & \Rightarrow \text{solución insaturada (no hay MoO}_3) \end{cases} \quad (4.7)$$

#### 4.2.2.4.1. Caso insaturado

Si la solución está insaturada, entonces  $\frac{n_{\text{MoO}_3}}{V} = 0$  y el equilibrio de la Reacción 4.5 no es válido. Al reemplazar los valores de concentración de especies resulta el siguiente sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas:  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  y  $[\text{Hcit}^{3-}]$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{Mo}} = [\text{MoO}_4^{2-}] + K_4[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+] + K_5[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 + 7K_1[\text{MoO}_4^{2-}]^7[\text{H}^+]^8 + \\ 7K_2[\text{MoO}_4^{2-}]^7[\text{H}^+]^9 + 8K_3[\text{MoO}_4^{2-}]^8[\text{H}^+]^{12} + \beta_{111}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+] + \\ \beta_{112}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^2 + \beta_{113}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^3 + \\ \beta_{114}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^4 + 2\beta_{224}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^4 + \\ 2\beta_{225}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^5 + 2\beta_{226}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^6 + \\ \beta_{124}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^4 + \beta_{125}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^5 + \\ \beta_{126}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^6 + 2\beta_{213}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^3 + \\ 2\beta_{214}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^4 + 2\beta_{215}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^5 + \\ 4\beta_{4210}[\text{MoO}_4^{2-}]^4[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^{10} \\ \\ C_{\text{Na}_3\text{Hcit}} = [\text{Hcit}^{3-}] + \frac{[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]}{K_{a1}} + \frac{[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \\ \frac{[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \beta_{111}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+] + \\ \beta_{112}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^2 + \beta_{113}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^3 + \\ \beta_{114}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^4 + 2\beta_{224}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^4 + \\ 2\beta_{225}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^5 + 2\beta_{226}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^6 + \\ 2\beta_{124}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^4 + 2\beta_{125}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^5 + \\ 2\beta_{126}[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^6 + \beta_{213}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^3 + \\ \beta_{214}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^4 + \beta_{215}[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{Hcit}^{3-}][\text{H}^+]^5 + \\ 2\beta_{4210}[\text{MoO}_4^{2-}]^4[\text{Hcit}^{3-}]^2[\text{H}^+]^{10} \end{array} \right. \quad (4.8)$$

**Tabla 4.1:** Expresión de las especies de molibdeno y citrato en función de las constantes de equilibrio,  $[H^+]$ ,  $[MoO_4^{2-}]$  y  $[Hcit^{3-}]$ .

Espece	Concentración en equilibrio
$[HMoO_4^-]$	$K_4[MoO_4^{2-}][H^+]$
$[H_2MoO_4^-]$	$K_5[MoO_4^{2-}][H^+]^2$
$[H_2cit^{2-}]$	$\frac{[Hcit^{3-}][H^+]}{K_{a1}}$
$[H_3cit^-]$	$\frac{[Hcit^{3-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$
$[H_4cit]$	$\frac{[Hcit^{3-}][H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$
$[Mo_7O_{24}^{6-}]$	$K_1[MoO_4^{2-}]^7[H^+]^8$
$[HMo_7O_{24}^{5-}]$	$K_2[MoO_4^{2-}]^7[H^+]^9$
$[Mo_8O_{26}^{4-}]$	$K_3[MoO_4^{2-}]^8[H^+]^{12}$
$[HMoO_4^-]$	$K_4[MoO_4^{2-}][H^+]$
$[H_2cit^{2-}]$	$\frac{[Hcit^{3-}][H^+]}{K_{a1}}$
$[H_3cit^-]$	$\frac{[Hcit^{3-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$
$[H_4cit]$	$\frac{[Hcit^{3-}][H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$
$[C_{111}]$	$\beta_{111}[MoO_4^{2-}][Hcit^{3-}][H^+]$
$[C_{112}]$	$\beta_{112}[MoO_4^{2-}][Hcit^{3-}][H^+]^2$
$[C_{113}]$	$\beta_{113}[MoO_4^{2-}][Hcit^{3-}][H^+]^3$
$[C_{114}]$	$\beta_{114}[MoO_4^{2-}][Hcit^{3-}][H^+]^4$
$[C_{224}]$	$\beta_{224}[MoO_4^{2-}]^2[Hcit^{3-}]^2[H^+]^4$
$[C_{225}]$	$\beta_{225}[MoO_4^{2-}]^2[Hcit^{3-}]^2[H^+]^5$
$[C_{226}]$	$\beta_{226}[MoO_4^{2-}]^2[Hcit^{3-}]^2[H^+]^6$
$[C_{124}]$	$\beta_{124}[MoO_4^{2-}][Hcit^{3-}]^2[H^+]^4$
$[C_{125}]$	$\beta_{125}[MoO_4^{2-}][Hcit^{3-}]^2[H^+]^5$
$[C_{126}]$	$\beta_{126}[MoO_4^{2-}][Hcit^{3-}]^2[H^+]^6$
$[C_{213}]$	$\beta_{213}[MoO_4^{2-}]^2[Hcit^{3-}][H^+]^3$
$[C_{214}]$	$\beta_{214}[MoO_4^{2-}]^2[Hcit^{3-}][H^+]^4$
$[C_{215}]$	$\beta_{215}[MoO_4^{2-}]^2[Hcit^{3-}][H^+]^5$
$[C_{4210}]$	$\beta_{4210}[MoO_4^{2-}]^4[Hcit^{3-}]^2[H^+]^{10}$

**Tabla 4.2:** Constantes de equilibrio utilizadas en el modelo.

<b>Constante</b>	<b>Valor</b>	<b>Referencia</b>
$K_1$	$1,51 \cdot 10^{53}$	[Ozeki <i>et al.</i> , 1988]
$K_2$	$1,00 \cdot 10^{56}$	[Ozeki <i>et al.</i> , 1988]
$K_3$	$5,37 \cdot 10^{69}$	[Ozeki <i>et al.</i> , 1988]
$K_4$	$5,93 \cdot 10^3$	[Ozeki <i>et al.</i> , 1988]
$K_5$	$5,07 \cdot 10^7$	[Ozeki <i>et al.</i> , 1988]
$K_{a1}$	$1,45 \cdot 10^3$	[Apelblat, 2014]
$K_{a2}$	$7,08 \cdot 10^4$	[Apelblat, 2014]
$K_{a3}$	$2,45 \cdot 10^6$	[Apelblat, 2014]
$\beta_{111}$	$2,24 \cdot 10^8$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{112}$	$1,00 \cdot 10^{15}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{113}$	$4,17 \cdot 10^{19}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{114}$	$1,32 \cdot 10^{21}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{224}$	$1,05 \cdot 10^{31}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{225}$	$7,24 \cdot 10^{35}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{226}$	$1,20 \cdot 10^{40}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{124}$	$2,19 \cdot 10^{25}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{125}$	$3,47 \cdot 10^{29}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{126}$	$2,19 \cdot 10^{33}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{213}$	$5,37 \cdot 10^{21}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{214}$	$7,94 \cdot 10^{26}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{215}$	$3,39 \cdot 10^{31}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$\beta_{4210}$	$4,90 \cdot 10^{64}$	[Cruywagen <i>et al.</i> , 1995]
$K_W$	$1,00 \cdot 10^{-14}$	[Chang, 2010]

#### 4.2.2.4.2. Caso sobresaturado

Si la solución está saturada entonces el equilibrio de la Reacción 4.5 es válido, cumpliéndose que:

$$K_6 = [MoO_4^{2-}][H^+]^2 = 10^{-11.69} \quad (4.9)$$

Como  $\frac{n_{MoO_3}}{V} \neq 0$ , se hace ésta una incógnita del sistema, y  $[MoO_4^{2-}]$  deja de serlo, ya que se puede obtener a partir de 4.9 dado sólo el pH:  $[MoO_4^{2-}] = 10^{2pH-K_6}$ . El sistema resultante tiene incógnitas  $[Hcit^{3-}]$  y  $\frac{n_{MoO_3}}{V}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{Mo} = (10^{-2pH-K_6}) + K_4 (10^{-2pH-K_6}) [H^+] + K_5 (10^{-2pH-K_6}) [H^+]^2 + \\ 7K_1 (10^{-2pH-K_6})^7 [H^+]^8 + 7K_2 (10^{-2pH-K_6})^7 [H^+]^9 + \\ 8K_3 (10^{-2pH-K_6})^8 [H^+]^{12} + \beta_{111} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+] + \\ \beta_{112} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+]^2 + \beta_{113} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+]^3 + \\ \beta_{114} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+]^4 + 2\beta_{224} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^4 + \\ 2\beta_{225} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^5 + 2\beta_{226} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^6 + \\ \beta_{124} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^4 + \beta_{125} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^5 + \\ \beta_{126} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^6 + 2\beta_{213} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}][H^+]^3 + \\ 2\beta_{214} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}][H^+]^4 + 2\beta_{215} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}][H^+]^5 + \\ 4\beta_{4210} (10^{-2pH-K_6})^4 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^{10} + \frac{n_{MoO_3}}{V} \\ \\ C_{Na_3Hcit} = \frac{[Hcit^{3-}][H^+]}{K_{a1}} + \frac{[Hcit^{3-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \\ \frac{[Hcit^{3-}][H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \beta_{111} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+] + \\ \beta_{112} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+]^2 + \beta_{113} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+]^3 + \\ \beta_{114} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}][H^+]^4 + 2\beta_{224} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^4 + \\ 2\beta_{225} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^5 + 2\beta_{226} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^6 + \\ 2\beta_{124} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^4 + 2\beta_{125} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^5 + \\ 2\beta_{126} (10^{-2pH-K_6}) [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^6 + \beta_{213} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}][H^+]^3 + \\ \beta_{214} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}][H^+]^4 + \beta_{215} (10^{-2pH-K_6})^2 [Hcit^{3-}][H^+]^5 + \\ 2\beta_{4210} (10^{-2pH-K_6})^4 [Hcit^{3-}]^2 [H^+]^{10} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

#### 4.2.2.4.3. Restricciones

Un conjunto de valores de concentraciones de especies disueltas a determinado pH será verosímil si cumple las igualdades de los dos balances de masa, y además, todas las especies de Mo y cit tienen valores de concentración positivos y menores a:  $c_{Mo}$  si la especie contiene molibdeno y/o menores a  $c_{Na_3Hcit}$  si contiene citrato.

Con la resolución del sistema se puede determinar todas las demás concentraciones dadas las expresiones obtenidas de las constantes de equilibrio.

En el caso del sistema sin citrato, la solución es un caso particular al hacer  $c_{Na_3Hcit} = 0$ .

La concentración  $[OH^-]$  se calcula como:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (4.11)$$

Por último, la concentración total de ion sodio,  $[Na^+]$ , se calcula a través de un balance de carga:

$$\begin{aligned} [Na^+] = & -[H^+] + [OH^-] + 2[MoO_4^{2-}] + [HMoO_4^-] + 6 [Mo_7O_{24}^{6-}] + 5 [HMo_7O_{24}^{5-}] + \\ & 4 [Mo_8O_{26}^{4-}] + 4 [C_{111}] + 3 [C_{112}] + 2 [C_{113}] + [C_{114}] + 6 [C_{224}] + 5 [C_{225}] + 4 [C_{226}] + 4 [C_{124}] + \\ & 3 [C_{125}] + 2 [C_{126}] + 4 [C_{213}] + 3 [C_{214}] + \\ & 2 [C_{215}] + 4 [C_{4210}] \end{aligned} \quad (4.12)$$

El mencionado balance permite calcular la concentración formal de NaOH,  $c_{NaOH}$ , que se debe adicionar para que la solución tenga dicho pH:

$$c_{NaOH} = [Na^+] - 3c_{Na_3Hcit} \quad (4.13)$$

#### 4.2.2.4.4. Algoritmo de resolución

En el Anexo C.1.1 se muestra el código empleado para resolver el problema en *MATLAB*. El algoritmo de resolución de la especiación a cada pH que utiliza el código se esquematiza en la Figura 4.3.

El sistema puede estar en tres estados: el primero es estar sobresaturado, el segundo es estar saturado y el tercero, insaturado en  $MoO_3$ . El criterio de decisión está dado por la desigualdad 4.5. Como *a priori* no se sabe en cuál de los tres estados se está a un pH determinado, no se sabe qué problema se debe resolver. Es por lo anterior que en el algoritmo de resolución se asume inicial e hipotéticamente que el sistema está insaturado y calcula todas las concentraciones con una adivinanza inicial aleatoria para  $[MoO_4^{2-}]$  y  $[Hcit^{3-}]$  en el sistema no lineal de 2x2 de 4.8. Sin embargo, estos valores pueden ser inverosímiles (valores negativos o superiores a la concentración total de molibdeno o citrato, lo cual es físicamente imposible). Es por esto que, posterior a cada resolución del problema (caso insaturado), se revisa la verosimilitud de las concentraciones obtenidas, y si no se cumple, se vuelve a resolver 4.8 cambiando la adivinanza inicial por otro vector con números al azar. También puede ocurrir que como resultado se tengan valores verosímiles, pero que aún así indiquen que el medio está en realidad saturado o sobresaturado según el criterio de decisión de la Ecuación 4.5. Si

según el criterio 4.5 se determina que la solución está sobresaturada, entonces se resuelve el segundo sistema 4.10, y se revisan los valores, hasta que sean verosímiles y son finalmente almacenados. Si según el criterio de decisión la solución está insaturada a ese pH, entonces se almacena la solución del sistema insaturado como la correcta.

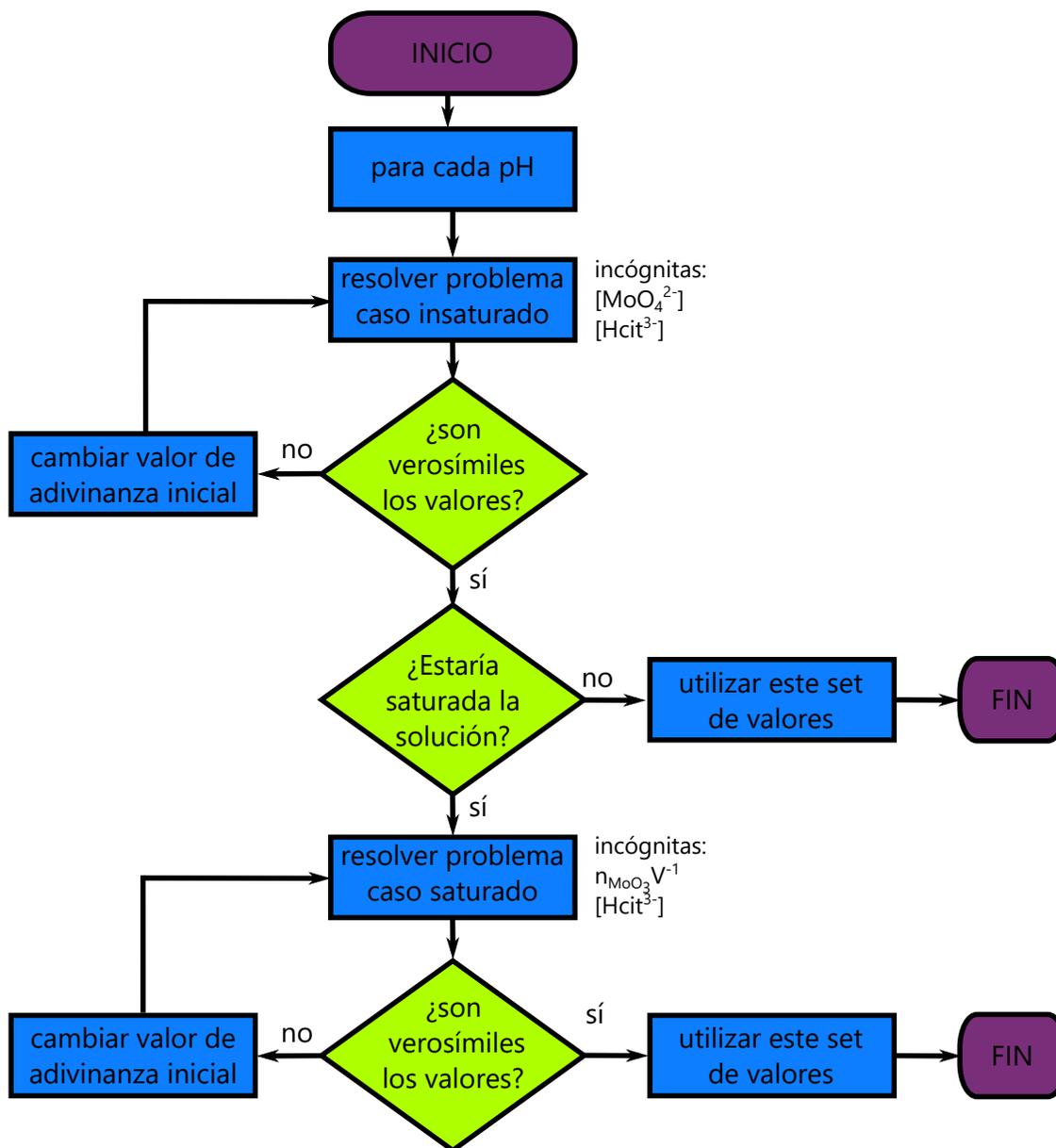


Figura 4.3: Algoritmo de resolución al problema de especiación.

## 4.3. Fabricación del fotoánodo

### 4.3.1. Celda electroquímica

Para formarse el depósito sobre el vidrio con una capa de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , se montó una celda electroquímica conectada a una fuente de poder con un sistema controlador de potencial (potenciostato). La celda posee tres electrodos:

1. electrodo de trabajo (ET), sobre el cual se depositan los óxidos de molibdeno, siempre y cuando se establezca en él un potencial determinado (respecto a un electrodo de referencia).
2. electrodo de referencia (ER), contenido en un capilar de *Luggin* con un electrolito que está contacto con el electrolito de la celda a través de un puente salino. El electrolito dentro del capilar contiene una especie que está en equilibrio redox con otra en el ER, por lo que su potencial de equilibrio se mantiene constante en el tiempo siempre y cuando circule una corriente infinitesimalmente nula por él. En este trabajo se emplea un electrodo de plata, Ag, cubierto con cloruro de plata, AgCl, bañado en una solución de KCl saturada, de manera que se establece dentro del capilar el siguiente equilibrio de óxido-reducción [Oldham *et al.*, 2011]:



Los potenciales medidos respecto a este ER se indican como vs Ag|AgCl, KCl (sat.).

3. contraelectrodo (CE), es un conductor, sumergido en la misma solución que el de trabajo, en el cual se establece el potencial que sea necesario para que el ET se sitúe a una diferencia de potencial determinada respecto al ER. En este trabajo se utiliza una bandera de platino.

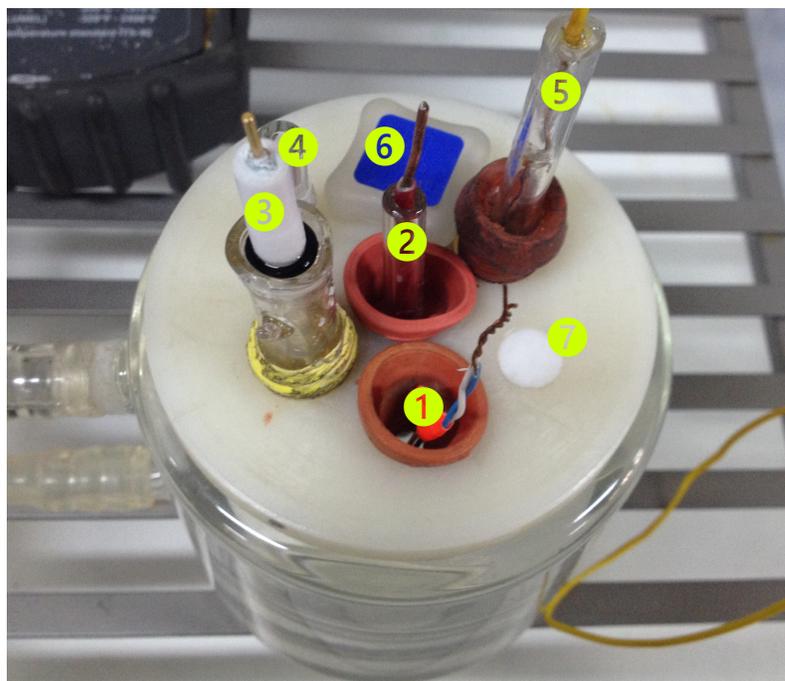
En las Figuras 4.4 y 4.5 se muestran fotografías del montaje de la celda utilizada para los experimentos de este trabajo.

### 4.3.2. Preparación de las soluciones

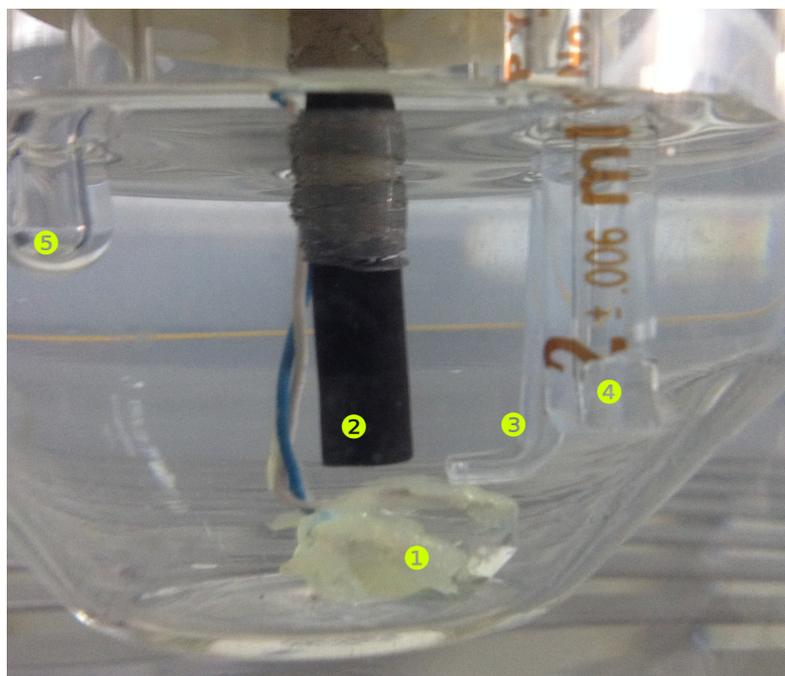
Para una mayor claridad se muestra en la Tabla 4.3 el listado de las soluciones precursoras con su respectiva composición y concentración. Todas las mediciones de pH fueron efectuadas con el equipo *Orion Star Series Meter* de *Thermo* previamente calibrado con soluciones estándar. La temperatura de operación para todas estas preparaciones y mediciones fue la ambiente (25°C).

#### 4.3.2.1. Materiales

Los reactivos usados para preparar el electrolito con el cual se realizó el estudio fueron los siguientes:



**Figura 4.4:** Vista superior de la celda montada (para mayor claridad no se selló con película plástica ni se agregaron las conexiones. Los números corresponden a: (1) ET, (2) CE, (3) ER, (4) tubo abierto Pyrex para conexión a tanque con nitrógeno, (5) tubo cerrado con un termopar, (6) tapón, (7) orificio sellado.



**Figura 4.5:** Vista lateral de la celda. Los números corresponden a: (1) ET, (2) CE, (3) ER, (4) alimentación de nitrógeno, (5) termopar. Se debe dejar el plano del CE lo más paralelo y cercano posible al ET, ojalá al medio, como también posicionar el ER cercano a este último.

- óxido de molibdeno (VI) ( $\text{MoO}_3$ , *Sigma Aldrich*, pureza  $\geq 99,5\%$ , peso molecular de  $143,94 \text{ g mol}^{-1}$ ).
- citrato tri-sodio citrato dihidrato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Merck*, grado analítico, peso molecular de  $294,10 \text{ g mol}^{-1}$ ).
- hidróxido de sodio: Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , *Merck*, grado analítico, peso molecular de  $40,00 \text{ g mol}^{-1}$ ).
- agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ , producida en el laboratorio, peso molecular de  $18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**Tabla 4.3:** Composición de las soluciones precursoras utilizadas en los experimentos. La fuente de molibdeno fue  $\text{MoO}_3$  y la fuente de ion citrato  $\text{Na}_3\text{Hcit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Solución	Solvente	Molibdeno ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	Citrato ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	Hidróxido de sodio ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
<b>SC8</b>	agua destilada	0,01	-	hasta pH 8,0
<b>CC8</b>	agua destilada	0,01	0,01	hasta pH 8,0
<b>CIT</b>	agua destilada	-	0,01	-
<b>BHS</b>	agua destilada	-	-	0,01
<b>AGD</b>	agua destilada	-	-	-

#### 4.3.2.2. Procedimiento

##### 4.3.2.2.1. Solución SC8 (molibdato sin citrato a pH 8,0)

Para preparar un volumen de  $250 \text{ cm}^3$  de solución se siguieron los siguientes pasos:

1. Se pesaron los siguientes reactivos en la balanza:
  - (a) 0,36 g de óxido de molibdeno (VI).
  - (b) 0,17 g de hidróxido de sodio.
2. Se mezclaron las dos sustancias en agua destilada, dentro de un matraz de Erlenmeyer de boca esmerilada, alcanzando los  $150 \text{ cm}^3$  de solución. Se tuvo especial cuidado de forrar el matraz con papel aluminio para evitar la exposición a la luz.
3. Se dejó reposar en el matraz tapado por 24 horas para que se disolviera el óxido de molibdeno. El pH de la solución en equilibrio es de 5,4, aproximadamente.
4. Con ayuda de un agitador magnético, se ajustó el pH hasta 8,0 con gotas de solución de  $\text{NaOH}$ .
5. El sistema tiene un pH muy inestable y es muy sensible a la cantidad de base añadida para ajustar, es por esto que se recomienda usar gotas de solución diluida para futuros ajustes. Se demora aproximadamente 24 horas en estabilizarse el pH una vez añadida cierta cantidad de hidróxido, por lo que este ajuste llevó varios días.
6. Se agregó a medida que se va alcanzando el pH deseado, agua destilada a la solución, de manera de alcanzar el pH 8,0 con  $250 \text{ cm}^3$  (para esto se utilizó un matraz de aforo).

#### **4.3.2.2.2. Solución CC8 (molibdato con citrato a pH 8,0)**

Para preparar un volumen de 250 cm<sup>3</sup> de solución se siguieron los siguientes pasos:

1. Se pesaron los siguientes reactivos en la balanza:
  - (a) 0,36 g de óxido de molibdeno (VI).
  - (b) 0,17 g de hidróxido de sodio.
  - (c) 0,74 g de citrato tri-sodio citrato dihidrato.
2. Se mezclaron las tres sustancias en agua destilada, dentro de un matraz de Erlenmeyer de boca esmerilada, llegando hasta los 200 cm<sup>3</sup> de solución en total. Se tuvo especial cuidado de forrar el matraz con papel aluminio para tapar la entrada de luz al contenedor.
3. Se dejó reposar en el matraz tapado por 24 horas para que se disolvieran los solutos, llegando a un pH cercano a 5,6.
4. Con ayuda de un agitador magnético, se ajustó el pH hasta 8,0 con gotas de solución de NaOH. En este caso el pH no cambia de manera brusca como lo hace en SC8.
5. Se agregó a medida que se va alcanzando el pH deseado, agua destilada a la solución, de manera de alcanzar el pH 8,0 con 250 cm<sup>3</sup> (para esto se utilizó un matraz de aforo).

#### **4.3.2.2.3. Solución CIT (citrato) (pH 8,0)**

Para un volumen de 250 cm<sup>3</sup> de solución se siguieron los siguientes pasos:

1. Se pesó 0,74 g de citrato tri-sodio citrato dihidrato.
2. Se disolvió en un vaso de precipitado con agua destilada.
3. Se ajustó el pH hasta 8,0 con gotas de solución BHS, y se aforó en 250 cm<sup>3</sup>.
4. Se almacenó en un matraz envuelto en papel aluminio para tapar la entrada de luz al contenedor, ya que es una especie que se descompone en presencia de la luz [Apelblat, 2014].

#### **4.3.2.2.4. Solución BHS (blanco hidróxido de sodio, pH 12,3)**

Para preparar un volumen de 250 cm<sup>3</sup> de solución se siguieron los siguientes pasos:

1. Se pesó 0,21 g de hidróxido de sodio.
2. Se disolvió en un vaso de precipitado con agua destilada.
3. Se aforó en 250 cm<sup>3</sup>, llegando a un pH de 12,3.

### **4.3.3. Preparación del electrodo de trabajo**

Para electrodepositar especies sobre el sustrato se estandarizó el diseño del electrodo y su proceso de confección tal como sigue.

#### 4.3.3.1. Materiales

- Vidrio con capa de óxido de estaño dopado con flúor 100 mm x 100 mm x 3 mm, resistencia superficial de  $\sim 8\Omega\text{cm}^{-1}$ .
- 2 cables delgados (0,75 mm de diámetro) de cobre de largo 15 cm.
- Pintura de plata *Pelco*<sup>®</sup> *Colloidal Silver Liquid*, *Ted Pella, Inc.*.
- Soldadura plástica (resina epóxica) *Poxipol*<sup>®</sup> transparente.

#### 4.3.3.2. Herramientas

- Diamante.
- Broches aprietapapel.
- Multímetro Digital *DT9501*.
- Limpiador Ultrasónico *Cole-Parmer 8852*.

#### 4.3.3.3. Construcción

1. Se cortaron rectángulos de 1 cm x 1 cm de vidrio con ayuda de un diamante. Se hicieron los cortes por el lado no conductor del vidrio y con guantes para evitar contaminación.
2. Se pelaron los dos cables de cobre a una altura de 0,5 cm por ambos extremos y se fijó un extremo de cada cable en vértices contiguos del cuadrado de vidrio con una gota de resina.
3. Una vez pegadas las puntas y con ayuda de broches aprietapapel, se apretaron al vidrio y se añadió una cubierta de pintura de plata para hacer contacto.
4. Una vez seca la pintura se verificó con el multímetro (en modo  $\rightarrow\text{V}\leftarrow$ ) que hubiese contacto entre el cable y el vidrio en su cara conductora, buscando que la caída de tensión en el tramo comprendido entre el inicio de ambos conductores y el centro del cuadrado no excediese los 30 mV, si se excedió este valor entonces se repitieron los dos pasos anteriores hasta que cumplierse tal requisito.
5. Se recubrió con resina todo el contacto de plata y toda superficie de cobre que haya quedado descubierta, asegurándose de que no quedase ningún espacio por donde pueda filtrarse la solución y generar alguna reacción no deseada al aplicar corriente sobre el electrodo.
6. Una vez listo y endurecida la resina (por lo menos 24 horas más tarde) se fotografió cada electrodo para efectuar la medición del área de electrodo, mediante el procedimiento descrito en el Anexo D.

#### 4.3.3.4. Limpieza

Para remover posibles contaminantes que pudieron haber quedado adsorbidos en la superficie se realizó lo siguiente:

1. Utilizando 30 cm<sup>3</sup> de la solución AND en un vaso de precipitado de 100 cm<sup>3</sup> sumergido en el baño maría del limpiador ultrasónico, se sonicó el electrodo una vez ya sellado con resina, durante 3 minutos.

2. Una vez sonificado se retiró de la solución AND y se lavó con agua destilada.
3. Se lavó nuevamente con acetona.
4. Finalmente, se volvió a lavar con agua destilada.
5. Una vez removido el exceso de agua el electrodo es sumergido en el electrolito usado para el proceso de electrodeposición.

#### 4.3.4. Preparación de la celda y electrodos auxiliares

##### 4.3.4.1. Reactivos

- Electrolito en estudio (descritos en la Tabla 4.3).
- Solución acuosa  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl (abreviada como CP3).
- Solución acuosa  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  (abreviada como AND).
- *Gelrite*.

##### 4.3.4.2. Instrumentos y material de laboratorio

- Potenciostato/Galvanostato *Gamry Instruments, Reference 3000* con conexión a tierra.
- Celda de vidrio con chaqueta y tapa con orificios.
- Capilar de *Luggin*.
- Electrodo de referencia V vs Ag|AgCl, KCl (sat.).
- Termopar.
- Capilar para termopar.
- Capilar para la entrada de nitrógeno.
- Tapones de goma.
- Manguera para la alimentación de nitrógeno.
- Baño calefactor de agua.
- Mangueras de conexión.

##### 4.3.4.3. Preparación de la celda

Antes de empezar cualquier medición se procuró que la celda, los electrodos, y los capilares que entran a la celda estén limpios y sin posibles contaminantes. Para ello se realizó el protocolo descrito a continuación.

##### 4.3.4.3.1. Preparación del electrodo de referencia

1. Se preparó el gel para el capilar de la siguiente manera:
  - (a) Se mezcló 0,03 g de *Gelrite* con  $100 \mu\text{l}$  de solución CP3 y  $5 \text{ cm}^3$  de agua destilada en un vial de vidrio de  $10 \text{ cm}^3$ .
  - (b) Se dejó calentando la mezcla a baño maría en un vaso de precipitado de  $100 \text{ cm}^3$  hasta que se disolvió el *Gelrite*.

- (c) Se vertió el contenido en el capilar de *Luggin* hasta alcanzar una altura de 1 cm.
- (d) Una vez que se enfrió el gel se llenó el capilar hasta la mitad con solución CP3.
- (e) Se sumergió el electrodo de referencia en el capilar.

#### **4.3.4.3.2. Limpieza del contraelectrodo**

1. Utilizando 30 cm<sup>3</sup> de la solución AND en un vaso de precipitado de 100 cm<sup>3</sup> sumergido en el baño maría del limpiador ultrasónico, se sonicó el electrodo durante 3 minutos.
2. Una vez sonicado se retiró de la solución de AND y se lavó con agua destilada.
3. Una vez seco, el electrodo puede sumergirse en el electrolito de las pruebas de electro-deposición.

#### **4.3.4.3.3. Limpieza de la celda**

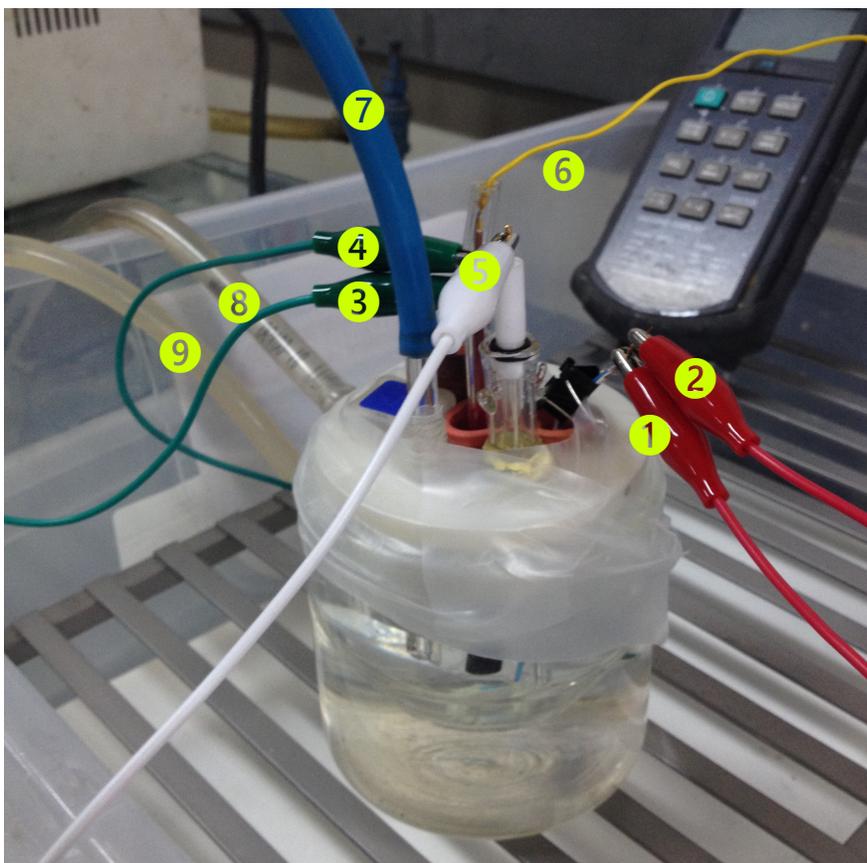
1. Se lavó todo el material con agua y detergente.
2. Se aplicó solución AND y se dejó remojar 5 minutos.
3. Se botó la solución AND, se lavó con abundante agua destilada y se dejó secar.

#### **4.3.4.3.4. Montaje de la celda**

Una vez realizados todos los puntos anteriores se procedió al montaje de la celda (en la Sección 4.3.1 se encuentran fotografías del montaje):

1. Se conectó la celda con el baño calefactor ajustando la temperatura en 25°C.
2. Se vertió aproximadamente 80 cm<sup>3</sup> de electrolito dentro de la celda, y se deja tapado midiendo con la termocupla hasta que se establezca la temperatura en 25°C.
3. Se montaron el electrodo de referencia, el contraelectrodo de platino y el electrodo de trabajo en la tapa de la celda.
4. Se afirmaron los contornos de la tapa con la celda con la ayuda de parafilm.
5. Se conectó el capilar de vidrio a la manguera que conecta al tanque de nitrógeno, se acopló en la tapa y se sumergió en la celda.
6. Se abrió cuidadosamente el flujo de nitrógeno, de manera de que hubiesen burbujas en la solución.
7. Se dejó burbujear la solución por 20 minutos.
8. Se retira el capilar de la solución pero se continuó suministrando nitrógeno en la celda, intentando no perturbar la solución.
9. Se conectó el potencióstato al electrodo de trabajo, al de referencia, al contraelectrodo y a la conexión a tierra.
10. Se conectó el potencióstato al computador para la adquisición de datos.

En la Figura 4.6 se muestra cómo se conectan los electrodos al potencióstato.



**Figura 4.6:** Vista de las conexiones de la celda. Los números corresponden a: (1) corriente ET, (2) sensor ET, (3) corriente CE, (4) sensor CE, (5) ER, (6) termopar, (7) alimentación de nitrógeno, (8) salida del agua del baño hacia el calefactor, (9) entrada del agua del baño desde el calefactor

## 4.3.5. Mediciones Voltamétricas

### 4.3.5.1. Descripción

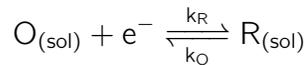
Una voltametría cíclica (VC) consiste en un barrido cíclico de potencial aplicado sobre el ET en una celda, mientras se registra la variación de la densidad de corriente que pasa entre el ET y el CE. El gráfico producto de este experimento se llama voltamograma. Esta técnica tiene variantes, pero se utilizará una forma simplificada, a modo de ejemplo, para la explicación: existe un único par redox posible en solución, en el cual las especies oxidada (O) y reducida (R) difieren sólo en un electrón.

Tal como se muestra en la Figura 4.7, inicialmente el ET está en un potencial  $E_1$ , al cual el flujo de corriente sea despreciable. El barrido en el tiempo se realiza con velocidad constante (conocida como  $v$ ) que cambia de signo al llegar al valor límite  $E_2$ .  $E_1$  y  $E_2$  son elegidos de manera tal que se espere que haya un flujo de corriente considerable en potenciales intermedios debido a pares redox presentes en la solución y/o los electrodos cuyo valor de potencial

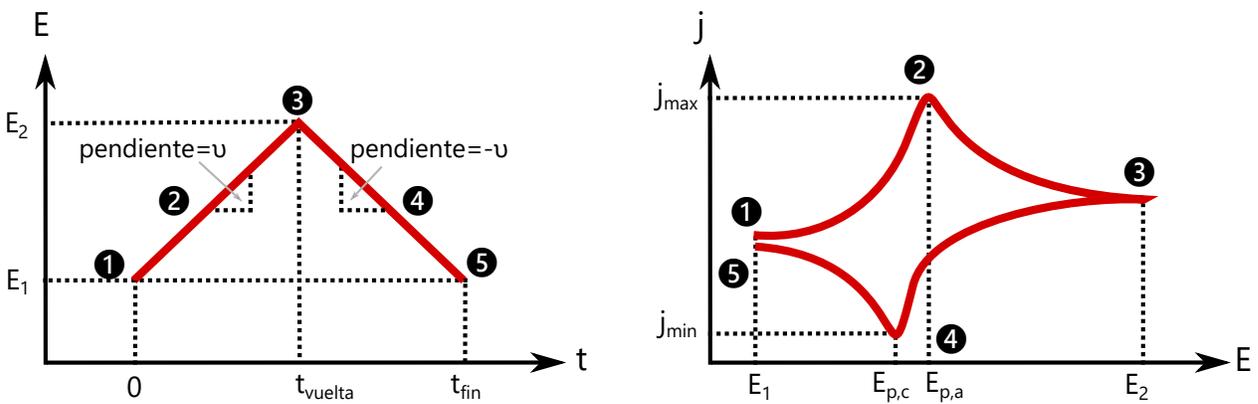
de reducción  $E$  esté dentro del intervalo  $E_1 - E_2$ .

Las mediciones de VC se realizan en una solución agotada en  $O_2$  mediante el burbujeo previo de  $N_2$  y un sellado de la cámara. De esta manera se evita el ruido que pueda presentarse al existir oxígeno disuelto, ya que puede oxidar especies.

Es importante también recalcar la importancia de que la VC no debe realizarse con agitación del fluido ya que la convección puede afectar considerablemente la forma del voltamograma, como se va a explicar. Se procederá a explicar punto por punto el voltamograma de la Figura 4.7 producto de una VC en una solución que contiene sólo las especies  $O$  y  $R$  disueltas, las cuales forman el par redox de la Reacción 2.48, el cual se vuelve a mostrar para facilitar la comprensión:



Se cumple también la relación de corriente/sobrepotencial (Ecuación 2.61). El potencial de equilibrio del par redox está entre  $E_{p,a}$  y  $E_{p,c}$ .



**Figura 4.7:** Variación del potencial del ET en el tiempo y voltamograma en una VC tipo.

1. En  $t = 0$  el potenciostato establece el potencial  $E$  en  $E_1$ . Como se elige un valor al cual no hay flujo considerable de corriente neta, el sistema continúa sin mucha perturbación del estado de equilibrio inicial, en el cual la razón  $O/R$  es muy baja. A medida que  $E$  empieza a tornarse más positivo (más anódico), el valor de  $\eta$  se torna menos negativo, lo que implica que el valor de la corriente catódica se hace también menos negativo, mientras que la corriente anódica se hace más positiva, generándose una corriente neta más positiva, como lo establece la Ecuación 2.61. Lo anterior lleva a que 4.3.5.1 se vaya desplazando cada vez más hacia los reactantes (debido a que se ha favorecido la oxidación). Este aumento en el valor de  $j$  dura poco tiempo, ya que se empieza a agotar la especie  $R$  dentro de la capa límite.
2. Producto de estos impedimentos difusivos, la corriente se estanca y llega a un valor máximo  $j_{max}$  en  $E = E_{p,a}$  (2). A partir de este punto, el descenso en la corriente ocurre hasta que el sistema llega a (3).

3. En  $t = t_{vuelta}$  las cercanías del ET tienen la razón O/R más alta. De aquí en adelante  $E$  (y por ende  $\eta$ ) se irá haciendo cada vez más negativo, y la razón O/R va aumentando, con el predominio de la corriente catódica.
4. La corriente catódica llega a su punto más negativo  $j_{min}$  en  $E = E_{p,c}$  (4), punto desde el cual comienza a limitar la baja concentración de O dentro de la capa límite y por ende  $i_c$  disminuye en módulo.
5. El sistema llega al potencial inicial,  $E_1$ .

Se ha comprobado experimentalmente que una buena aproximación del valor del potencial de Nernst para el par redox está dada por el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ), el cual es el promedio entre el potencial de pico anódico ( $E_{p,a}$ ) y el de pico catódico ( $E_{p,c}$ ):

$$E_{1/2} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (4.15)$$

Cabe destacar también que en las VC en donde se utilizan potenciales muy anódicos y/o muy catódicos se puede llevar al electrodo a un potencial fuera del campo de estabilidad del agua, y por ende la REH y la REO son responsables de la corriente en el sistema más que el par redox que se quiera estudiar.

El fenómeno de variación en el tiempo de la concentración de especies electroactivas en solución durante una VC puede ser modelada con la ecuación de transporte 2.64 que considera los efectos difusivos, convectivos y migratorios. Dentro de las condiciones de borde necesarias para la resolución del problema se incluye el efecto de la remoción o adición de la especie debido a reacciones en los electrodos, lo que es dado por la ecuación de Butler-Volmer.

Sin solucionar el problema, se puede deducir el hecho de que el coeficiente de difusión de cada especie, la velocidad de barrido, la agitación y las constantes cinéticas de las reacciones influyen en la forma que tenga un voltamograma.

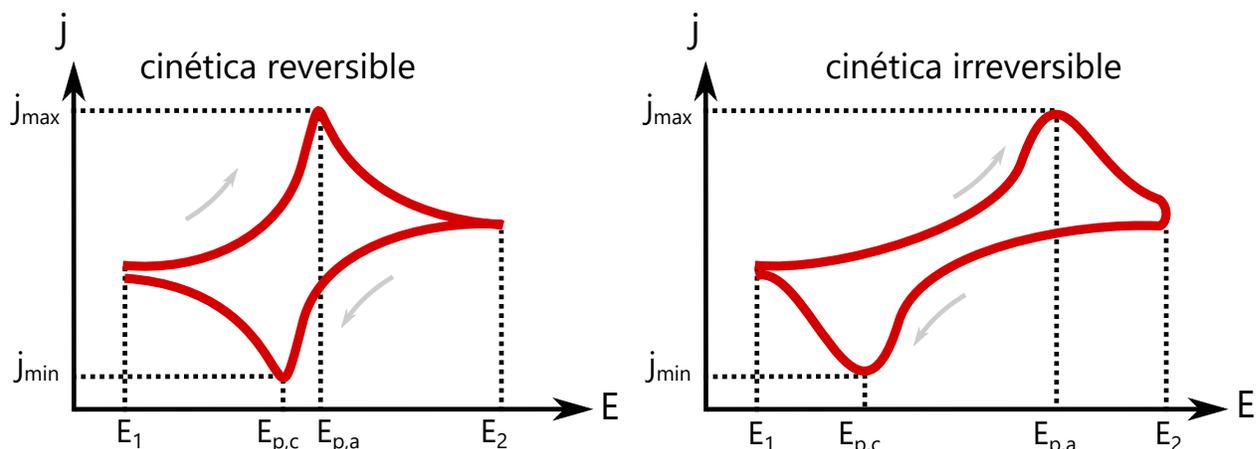
Según la relación del orden de magnitud de la constante cinética formal estándar,  $k^{o'}$ , y el cociente coeficiente de transferencia de masa  $m_T$  definido como:

$$m_T = \frac{D}{\delta} \quad (4.16)$$

(notar que ambos tienen unidades SI de  $m\ s^{-1}$ ) se puede distinguir dos casos extremos de sistemas [Compton y Banks, 2011], cuyas gráficas se muestran en la Figura 4.8:

- Sistema con cinética de carácter reversible: Se cumple que  $k^{o'} \gg m_T$ , el control de la reacción es netamente limitado por la transferencia de carga, por esto las curvas catódica y anódica tienen picos de máximo y mínimo en un potencial similar.
- Sistema con cinética de carácter irreversible: Se tiene  $k^{o'} \ll m_T$ , lo que indica que la difusión es el fenómeno que limita la densidad de corriente. En ellos la respuesta de  $j$  ante un cambio de sobrepotencial es lenta, lo que provoca que los picos anódico y

catódico estén muy separados.



**Figura 4.8:** Voltamograma de un sistema de cinética electroquímica reversible (izquierda) y otro irreversible (derecha)

De lo anterior se desprende el hecho de que la convección en la solución disminuyen el grosor de la capa límite ( $\delta$ ) lo que provocaría una disminución en el carácter irreversible que tiene un sistema electroquímico.

#### 4.3.5.2. Determinación del potencial de electrodeposición

A partir de las mediciones de VC es posible determinar:

- El rango de potenciales entre los cuales el molibdato y el citrato es estable.
- Preponderancia de la transferencia de masa en la cinética redox de la electrodeposición de óxidos de molibdeno en presencia y ausencia de citrato.

Una vez realizado el protocolo de limpieza, preparación y montaje de la celda, para cada experimento se procedió como sigue:

1. Se encendió el computador y se accedió al programa *Gamry Instruments Framework*.
2. Se ingresó la opción *Experiment > Physical Electrochemistry > Cyclic Voltammetry*.
3. Se ingresaron los parámetros de operación que se muestran en la Tabla 4.4.
4. Se procedió a realizar la voltametría cíclica.
5. Se almacenaron los resultados.
6. Se desmontó la celda, se cortó el suministro de nitrógeno y se lavó el material.

Como el objetivo era identificar un potencial apropiado para la electrodeposición de los óxidos de molibdeno, e identificar la influencia del ión citrato en este proceso, se realizaron los experimentos que se muestran en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.4:** Parámetros utilizados en los experimentos de voltametría cíclica

Parámetro	Valor	Unidad
<b>Velocidad de barrido</b>	500	mV s <sup>-1</sup>
<b>Potencial de inicio</b>	0	V vs Ag AgCl, KCl (sat.)
<b>Límite inferior del ciclo</b>	-1,5	V vs Ag AgCl, KCl (sat.)
<b>Límite superior del ciclo</b>	0	V vs Ag AgCl, KCl (sat.)
<b>Potencial de término</b>	0	V vs Ag AgCl, KCl (sat.)
<b>Número de ciclos</b>	1	-

**Tabla 4.5:** Experimentos de voltametría cíclica a 25 °C. Se utilizó un volumen de 80 cm<sup>3</sup>.

Experimento	Solución a analizar	Descripción	pH
<b>VC-1</b>	AGD	Agua destilada	5,2
<b>VC-2</b>	BHS	NaOH	12,4
<b>VC-3</b>	CIT	Citrato	8,0
<b>VC-4</b>	SC8	Molibdeno	8,0
<b>VC-5</b>	CC8	Molibdeno + citrato	8,0

### 4.3.6. Fabricación de fotoánodos mediante técnicas cronoamperométricas

#### 4.3.6.1. Descripción de la técnica

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial constante en el tiempo, sobre el ET en una celda electroquímica. Como consecuencia de lo anterior, la corriente que circula entre ET y CE varía, y en un cronoamperograma se grafica  $j$  vs  $t$ .

Los parámetros a manipular son el potencial del ET respecto al ER, y el tiempo de operación.

#### 4.3.6.2. Eelectrodeposición de óxidos de molibdeno

A partir de las mediciones de CA se pudo:

- Obtener depósitos de óxidos de molibdeno a distintos potenciales.
- Calcular la carga total transferida en la celda a partir de la integración de la curva según la Ecuación 2.47.

- Calcular de manera aproximada el grosor de la capa de óxido formado a distintas condiciones.

Una vez realizado el protocolo de limpieza, preparación y montaje de la celda, para cada experimento se procedió como sigue:

1. Se encendió el computador y se accedió al Software *Gamry Instruments Framework*.
2. Se ingresó la opción *Experiment > Utilities > Open Circuit Potential*.
3. Se procedió a la medición del potencial de circuito abierto entre el electrodo de trabajo y el de referencia durante 60 segundos.
4. Se almacenaron los resultados.
5. Se ingresó la opción *Experiment > Physical Electrochemistry > Chronoamperometry*.
6. Se ingresó un tiempo de operación de 5.400 s.
7. Se procedió a realizar la cronoamperometría.
8. Se almacenaron los resultados.
9. Se desmontó la celda, se cortó el suministro de nitrógeno y se lavó el material.

Lo anteriormente descrito se repitió con las soluciones y potenciales que muestra la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6:** Experimentos de cronoamperometría. Se utilizó un volumen de  $80 \text{ cm}^{-3}$  de electrolito en cada medición. El pH fue ajustado en 8,0 y la temperatura en  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>Experimento</b>	<b>Solución precursora</b>	<b>Potencial aplicado /V vs Ag AgCl, KCl (sat.)</b>
<b>SC11</b>	SC8	-1,1
<b>SC12</b>	SC8	-1,2
<b>CC11</b>	CC8	-1,1
<b>CC12</b>	CC8	-1,2
<b>CIT11</b>	CIT	-1,1
<b>CIT12</b>	CIT	-1,2

## 4.4. Caracterización de los depósitos formados

Se caracterizaron los fotoelectrodos producidos mediante cuatro técnicas, las cuales se describen a continuación.

### 4.4.1. Espectroscopía UV-visible

En un espectrofotómetro se hace incidir un haz de luz a través del electrodo, midiendo la intensidad de la luz que logra atravesarlo. De esta manera el equipo calcula transmitancia y absorbancia con las Ecuaciones 2.75 y 2.76. De esta forma se hace un barrido por el espectro

UV-vis obteniendo un espectro de absorción.

La obtención del espectro de absorción visible del fotoelectrodo permite:

1. Determinar cuáles son las longitudes de onda que se absorben en mayor cantidad por el fotoelectrodo.
2. Estimar ópticamente el valor de la energía de banda prohibida de los fotoelectrodos al utilizar la estimación del grosor de cada capa obtenido mediante CA y el espectro para la confección de gráficos de Tauc, como también determinar qué tipo de transiciones (directas o indirectas) predominan.

Se determinó el espectro de absorción de cada uno de los electrodos en un espectrofotómetro *Agilent 8453* en el rango 315-1.000 nm con lámpara de tungsteno.

#### **4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Mediante SEM se obtienen imágenes de la superficie del material (conocidas como micrografías) con un aumento que puede ir desde 10x hasta 100.000x, lo que no es posible realizar con un microscopio óptico.

El principio operativo consiste en la realización de un barrido, con un haz de electrones de energía entre 20 y 30 keV típicamente, incidiendo en un área pequeña, de manera tal que este haz interactúe con la materia generándose señales que pueden ser fácilmente detectadas. Procesando las señales obtenidas en el barrido de toda la superficie se logra formar una imagen (micrografía) de la región. Es una técnica no destructiva [Brundle *et al.*, 1992].

La obtención de micrografías mediante SEM tiene como propósito:

1. Conocer la morfología del sustrato antes de la electrodeposición.
2. Determinar si existe o no formación de un depósito sobre el sustrato después de la electrodeposición de las soluciones con (o sin) molibdeno y con (o sin) citrato.
3. Comparar la morfología de los depósitos, al ser sintetizados a distintas condiciones de potencial constante.
4. Comparar la morfología de los depósitos, al ser sintetizados en presencia o ausencia de citrato.

Se analizaron vía SEM muestras obtenidas a partir de las distintas electrodeposiciones realizadas, como también al sustrato inicial. El equipo utilizado es *Inspect 550* de la marca *FEI, Thermo Fisher Scientific*.

### 4.4.3. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La técnica de EDS se utiliza para hacer un análisis de composición elemental de una muestra, con una profundidad de análisis que está en el rango de los 0,02 hasta los 2  $\mu\text{m}$  dependiendo del número atómico del elemento y la energía de la radiación incidente. El principio de funcionamiento es el siguiente: cuando los átomos de un material son ionizados por una radiación de alta energía, éstos emiten rayos X de una energía característica dependiendo del elemento. Un equipo de EDS consta de una fuente de radiación de alta energía, un detector de rayos X en estado sólido y un conversor digital de las señales. El análisis arroja un histograma de energía de rayos X percibidos por el receptor, en donde cada pico corresponde a un elemento. Mientras más conteos por segundo de determinada energía sean contabilizados por el receptor, más abundante es el elemento. EDS suele acoplarse a SEM, de manera tal que se puede hacer un mapeo de composición elemental de una muestra [Brundle *et al.*, 1992].

El análisis de EDS posibilita determinar:

- La composición elemental del sustrato, y la presencia de contaminantes.
- La composición elemental del depósito formado en distintas condiciones de operación.
- Determinar la condición de operación a la cuál se electrodeposita más Mo, y a la vez relacionar la razón oxígeno/molibdeno en cada caso.
- Determinar si los depósitos son o no homogéneos en su composición.

Se utilizó un equipo EDS *Oxford Instruments* modelo *x-act Penta* acoplado a un SEM de la marca *Jeol* modelo *JSM-IT300*, en donde se realizó el análisis elemental con una profundidad de penetración de 2  $\mu\text{m}$  a distintas magnificaciones.

### 4.4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La XPS (más conocida por sus siglas en inglés, *XPS* o *X-ray photo-electron spectroscopy* o *ESCA*, *electron spectroscopy for chemical analysis*) es una técnica de análisis superficial. Permite determinar la presencia de elementos químicos en las primeras capas de la superficie de una muestra, como también su estado de oxidación. La profundidad de su análisis comprende desde 2 hasta 20 capas atómicas (entre  $5 \cdot 10^{-10}$  y  $50 \cdot 10^{-10}$  m), dependiendo de la muestra, de la energía de la radiación como también del ángulo de incidencia de los rayos X respecto a la superficie a analizar.

El principio en el que se basa esta técnica es el efecto fotoeléctrico (revisado en la Sección 2.3.3), ya que, al conocer con precisión la energía de la fuente emisora de rayos X, y medir la energía cinética de los electrones eyectados, se puede determinar el valor de la función trabajo de la superficie desde la cual fue desprendido el electrón. Esta función trabajo posee un valor característico para cada elemento químico (puede detectar cualquier elemento con  $Z$  mayor a 4), y depende tanto del estado de oxidación en el que se encuentre el átomo, como también

del orbital atómico al cual pertenecía. La utilidad de la técnica consiste en:

- Determinar la existencia de molibdeno en la superficie de los depósitos formados.
- Determinar la abundancia relativa de los estados de oxidación del Mo.

El análisis fue realizado en el sistema de XPS de la marca *Physical Electronics*, modelo 1257, con radiación (no monocromatizada) proveniente de una fuente de aluminio  $K_{\alpha}$  de energía de  $\sim 1,4$  keV con un ángulo de incidencia de  $35^{\circ}$  con respecto a la normal. La medición se realizó en condiciones de ultra alto vacío ( $6 \cdot 10^{-6}$  Pa). En primera instancia se realizó un barrido exploratorio con menor resolución, de entre los 0 y los 1.200 eV, para después realizar barridos con alta resolución en las zonas donde se espera encontrar señales de los elementos: Mo, O, C, Sn. Se buscó también detectar señales débiles de Si, F o Sb pertenecientes al sustrato (el vidrio contiene sílice  $\text{SiO}_2$  como también puede ser el  $\text{SnO}_2$  dopado con flúor o con antimonio tal como se expuso en la Sección 3.3).

## 4.5. Mediciones fotoelectroquímicas

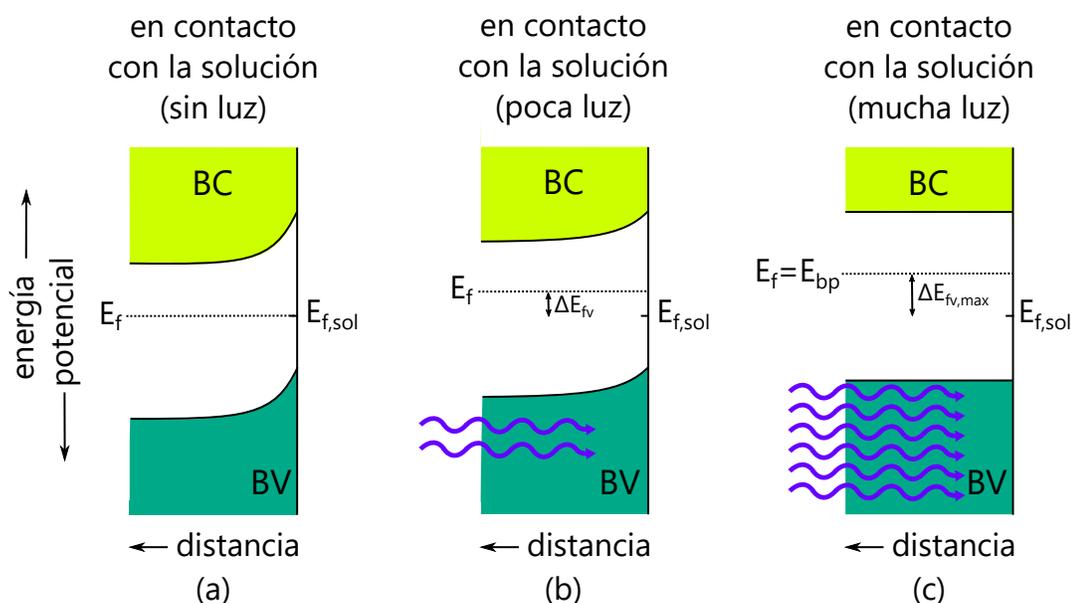
### 4.5.1. Mediciones de potencial de circuito abierto en luz y oscuridad

Como ya se mencionó en la Sección 2.4.1, al iluminar un fotoelectrodo con luz de energía adecuada, se genera un fotovoltaje. Ahora bien, se puede cuantificar el fotovoltaje generado por el fotoánodo en la CFE en circuito abierto si se mide el potencial de circuito abierto ( $E_{ca}$ ) respecto a una referencia, en presencia de una fuente luminosa y se compara con el mismo registrado a oscuras (en ausencia de la ella) [Chen *et al.*, 2013].

Tal como se mencionó en la última parte de la Sección 2.2.3, al establecerse una interfase entre un material semiconductor y un electrolito, la energía de las bandas de conducción y valencia es alterada cerca de la interfase, debido a la formación de una zona de agotamiento de portadores de carga mayoritarios (en el caso de un SC tipo n, los electrones). Ahora, si se establece, debido a un agente externo, un determinado potencial en el seno del SC, el ancho de esta zona de agotamiento va a disminuir o aumentar, ya que se está alterando la energía de los electrones en el seno del fotoelectrodo, y dejará eventualmente de existir migración de electrones cuando el potencial al que está el electrodo sea uniforme en toda la fase. Este valor se conoce como el potencial de banda plana  $E_{fb}$ , y varía dependiendo del material y la forma en la que éste fue fabricado.  $E_{fb}$  es un parámetro importante en la caracterización fotoelectroquímica de materiales.

Tal como se muestra en la Figura 4.10, la luz genera un fotovoltaje, ya que la continua excitación de los electrones a la banda de conducción en la zona iluminada provoca que su energía de Fermi se haga más positiva. Existe un valor de irradiancia umbral, sobre el cual el fotovoltaje generado no aumenta más.

Se puede obtener una aproximación de  $E_{fb}$  al medir el potencial de circuito abierto del fotoelectrodo respecto a un electrodo de referencia. Si se incrementa la intensidad de la fuente luminosa con la que se ilumina el fotoelectrodo y se determina el valor de  $E_{ca}$  máximo al que se llega y en el cual se estanca.



**Figura 4.9:** Efecto de la intensidad luminosa en la curvatura de las bandas del fotoánodo.

La medición de potencial de circuito abierto en condiciones de luz y oscuridad permite:

- Determinar, a partir del aumento o descenso del  $\Delta E_{ca}$  respecto a la oscuridad, si la película depositada es un material SC de tipo p o de tipo n.
- Calcular el valor del potencial de banda plana del fotoelectrodo, para que, si se logra obtener el valor de  $E_{bp}$ , se pueda ubicar en la escala de potenciales y determinar si es factible para promover la REO (siempre y cuando se tenga una fuente luminosa de suficiente potencia).
- Determinar bajo qué condiciones de operación de electrodeposición el depósito generado es más fotosensible (el que pueda generar un fotovoltaje mayor).

Para las mediciones de este trabajo se utilizó una lámpara UV *Vilber Lourmat* modelo VL-4.LC con tubo de 4 W de longitud de onda de irradiancia espectral máxima en 365 nm.

Para la realización de esta medición se procedió como sigue:

1. Se llena una cubeta de vidrio (transparente) con solución  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (abreviada como solución PFE), la cual está a un pH 2, nivel de acidez que inhibe la disolución de la capa de óxido según el diagrama de Pourbaix de la Figura 5.1 a cualquier potencial.
2. Se montan el fotoelectrodo como ET, un electrodo de platino como CE y el electrodo de plata/cloruro de plata como ER dentro de la solución y se conectan al potenciostato.

3. Se situó el tubo fluorescente UV contiguo a la cubeta de vidrio, lo más cercano posible al ET, dentro de una caja con tapa que queda completamente oscura al cerrarla.
4. Se enciende el computador y se accede al Software *Gamry Instruments Framework*.
5. Se ingresó la opción *Experiment > Utilities > Open Circuit Potential*.
6. Se mide el potencial abierto del ET durante 80 minutos, inicialmente con la luz apagada.
7. Cuando no se detectaron fluctuaciones considerables en el PCA, se encendió la luz.
8. Cuando no se detectaron fluctuaciones considerables en el PCA, se apagó la luz.
9. Cuando no se detectaron fluctuaciones considerables en el PCA, se termina la medición.

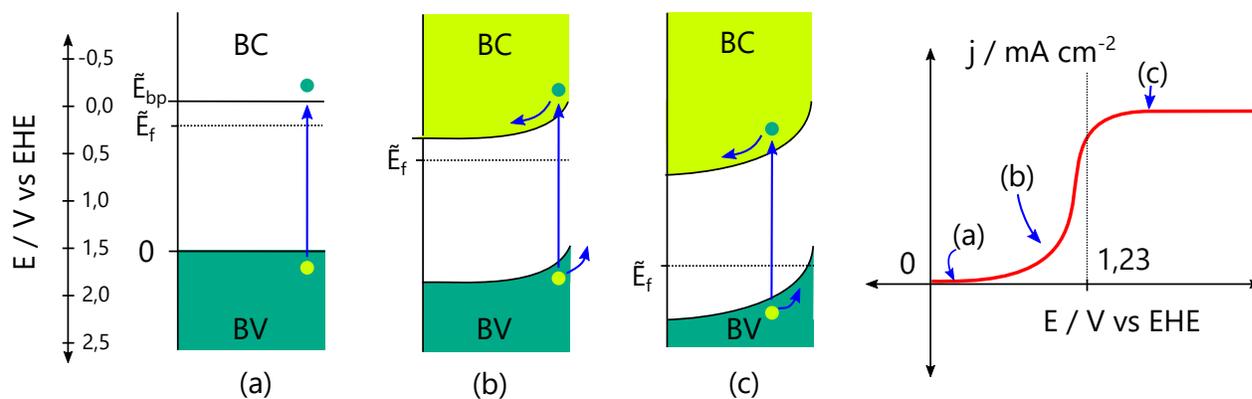
#### 4.5.2. Voltametría de barrido en luz y oscuridad

Este experimento consiste en el establecimiento de un potencial en el fotoánodo variable en el tiempo mientras está sumergido en el electrolito PFE a utilizar para hidrolizar agua. En esta experiencia se registra la densidad de corriente en el ET (fotoánodo) utilizando CE de platino y ER de Ag|AgCl, KCl (sat.). El barrido de potencial va desde un potencial donde hay poca corriente (a un potencial cercano al potencial de circuito abierto del electrodo), hasta valores anódicos superiores al potencial de equilibrio del par  $H_2O/O_2$  al pH de la solución: 0,92 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.). Las mediciones se realizan en dos condiciones: iluminado por una luz ultravioleta (*Vilber Lourmat* modelo VL-4.LC con tubo de 4W de  $\lambda_{max} = 365$  nm) y en oscuridad.

De estas mediciones se obtuvieron, en total, cuatro curvas  $j$  vs  $E$  para electrodos que fueron fabricados en presencia y ausencia de citrato, a un potencial fijo de -1,1 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.) durante un tiempo de 50 minutos. A partir de estas curvas se puede cuantificar el valor de la fotocorriente generada por el fotoánodo a distintos potenciales, y con esto dilucidar si la luz UV influye en la capacidad catalítica de la superficie en el proceso de oxidación del agua.

En la Figura 4.10 se muestra que la forma de esa curva se espera que sea sigmoidea. Cuando el potencial aplicado es cercano al potencial de banda plana, la banda es completamente horizontal. La corriente aparece a un potencial denominado potencial de arranque,  $E_{onset}$ , como se muestra en el punto (a). A medida que el potencial se va haciendo más anódico (para un semiconductor tipo n) las bandas empiezan a curvarse de la misma manera que sucedía al ser iluminado con radiación de energía superior a  $\tilde{E}_{bp}$  como se puede ver en (b) y (c), estableciéndose una fotocorriente. Sin embargo, llega un punto, pasado el potencial  $E_{n,H_2O/O_2}$  en el cual se estanca la densidad de corriente, debido a que el semiconductor experimenta sobresaturación (la cinética del proceso está limitada por la velocidad de difusión de los huecos por la zona de agotamiento [Bard *et al.*, 2002]).

Los parámetros utilizados para los cuatro barridos se muestran en la Tabla 4.7.



**Figura 4.10:** Comportamiento esperado de la curva corriente versus potencial de un fotoánodo [Chen *et al.*, 2013] y posicionamiento de la energía de las bandas a tres potenciales distintos:  $E_a$ ,  $E_b$  y  $E_c$  con  $E_a < E_b < E_c$ , a pH 0.

**Tabla 4.7:** Parámetros utilizados en los experimentos de voltametría de barrido lineal.

Parámetro	Valor	Unidad
Velocidad de barrido	25	$\text{mV s}^{-1}$
Potencial de inicio	0	V vs Ag AgCl, KCl (sat.)
Límite superior del barrido	2,0	V vs Ag AgCl, KCl (sat.)

# Capítulo 5

## Resultados y discusiones

### 5.1. Base de datos termodinámicos recopilada para el sistema molibdeno/agua

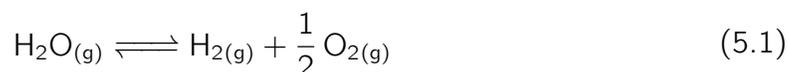
Se presenta un compendio de las reacciones químicas que están involucradas en esta memoria, su información termodinámica y las referencias bibliográficas desde donde fueron obtenidas. Los valores termodinámicos son válidos para una temperatura de 25°C (298 K) y una presión de 1 atm. Por convención, todas las semireacciones, ya sean de oxidación o de reducción, están escritas en la dirección en que ocurre una reducción y sus potenciales estándar de reducción utilizan como referencia un electrodo de hidrógeno estándar (EHE).

Para convertir los valores de  $E^\circ$  de esta sección a referencia de electrodo de plata/solución saturada de cloruro de plata se les debe sumar 0,197 V [Oldham *et al.*, 2011].

Para convertir los valores de  $E^\circ$  de esta sección referencia de electrodo saturado de calomel se les debe sumar 0,242 V [Compton y Banks, 2011].

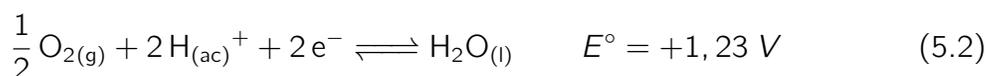
#### 5.1.1. Reacciones del agua

1. Reacción de hidrólisis del agua (HDA) [Krol y Gratzel, 2012],[Tsutsumi, 2009]:

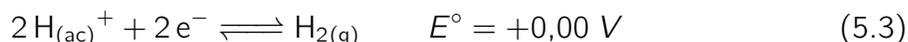


$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{rxn}}^\circ &= +237 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= +242 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta S_{\text{rxn}}^\circ &= +44,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ \Delta E^\circ &= -1,23 \text{ V} & \Delta \bar{c}_{p,\text{rxn}} &= +9,68 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

2. Semireacción de oxidación del agua, evolución de oxígeno (REO) [Krol y Gratzel, 2012]:



3. Semireacción de reducción de protones, evolución de hidrógeno (REH) [Krol y Gratzel, 2012]:

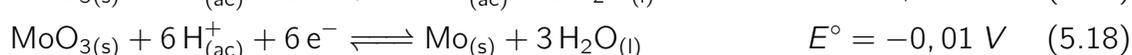
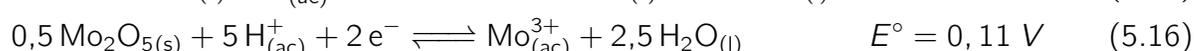
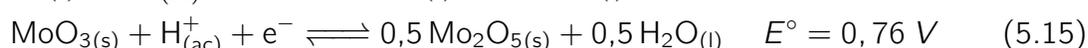
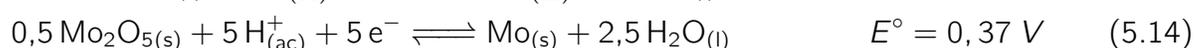
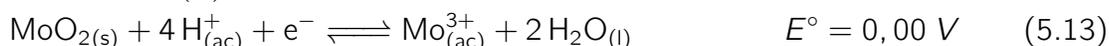
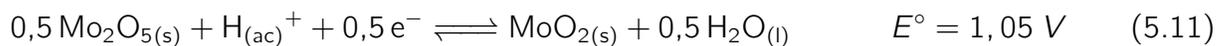
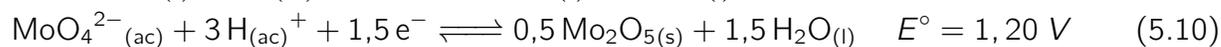
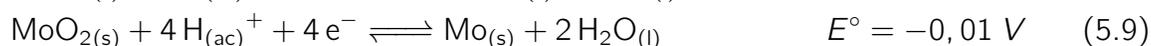
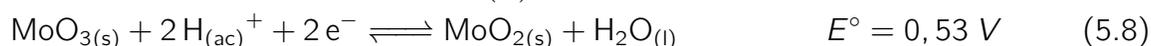
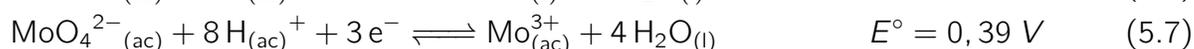
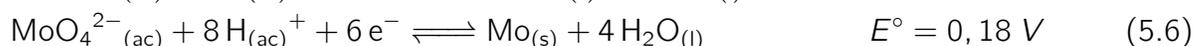
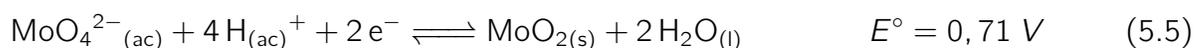


4. Autoionización del agua [Haynes, 2015]:



### 5.1.2. Especiación de molibdeno en agua en medio ácido

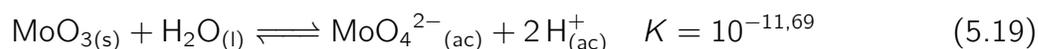
Para las reacciones en medio ácido se asume una actividad de  $\text{H}^+$  igual a la unidad ( $\text{pH} = 0$ ) y son las que siguen:



Los potenciales fueron obtenidos de las siguientes referencias: [Bratsch, 1989] para las Reacciones 5.5, 5.6, 5.8, 5.11 y 5.13. [Haynes, 2015] para las Reacciones 5.9 y 5.12. [Czack *et al.*, 1987] para la Reacción 5.15. [Shriver *et al.*, 2014] para las Reacciones 5.10 y 5.14. [Mokslu Akademija, 2001] para la Reacción 5.7. Potenciales calculados a partir del cambio en la función de Gibbs de otras semireacciones: Reacciones 5.16, 5.17 y 5.18.

### 5.1.3. Equilibrio de solubilidad

El trióxido de molibdeno se disuelve en medio acuoso de la siguiente forma:

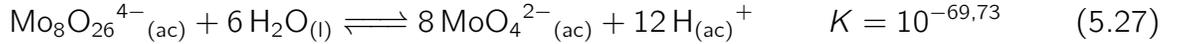
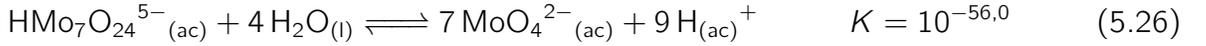
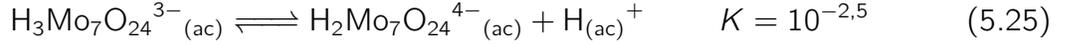
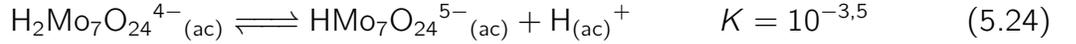
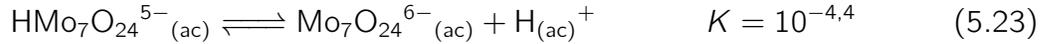
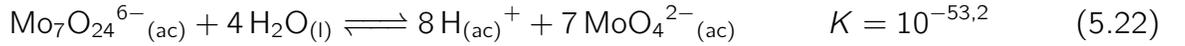
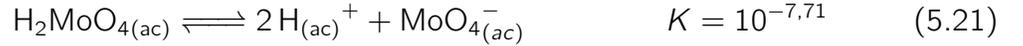
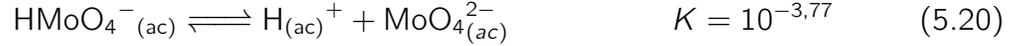


La constante de equilibrio se obtuvo a partir de energías libres de formación obtenidas

desde [Bard *et al.*, 1985].

#### 5.1.4. Hidroxoácidos del molibdato y de poliisomolibdatos

Las constantes de equilibrio para las Reacciones (5.23), (5.24) y (5.25) fueron obtenidas de [Braithwaite y Haber, 1994]. Para las Reacciones (5.20), (5.21), (5.22), (5.26) y (5.27) se usaron los valores obtenidos por [Ozeki *et al.*, 1988].



#### 5.1.5. Protonaciones del citrato

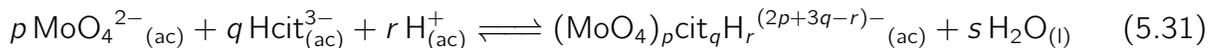
Las distintas constantes de acidez del ácido cítrico se muestran en las Reacciones 5.28, 5.29 y 5.30. Estos valores fueron obtenidos de [Apelblat, 2014].



#### 5.1.6. Complejación (citrato-molibdatos)

Todas las constantes de formación de los complejos fueron extraídas de [Cruywagen *et al.*, 1995].

De forma generalizada, un citrato-molibdato denominado [p,q,r] es el producto de la siguiente reacción de complejación:



Y su constante de formación para dichos coeficientes estequiométricos (considerando la actividad del solvente igual a la unidad) estaría dada por:

$$\beta_{pqr} = \frac{a_{(\text{MoO}_4)_p \text{cit}_q \text{H}_r^{(2p+3q-r)-}{}_{(\text{ac})}}}{a_{\text{MoO}_4^{2-}}^p a_{\text{Hcit}^{3-}}^q a_{\text{H}^+}^r} \quad (5.32)$$

En la Tabla 5.1 se listan los valores de  $\beta_{pqr}$  y asociados a cada reacción.

**Tabla 5.1:** Constantes de formación de los complejos de citrato y molibdeno a 25°C en una solución 1 mol dm<sup>-3</sup> de NaCl. La notación utilizada es la de los coeficientes de la Reacción (5.31).

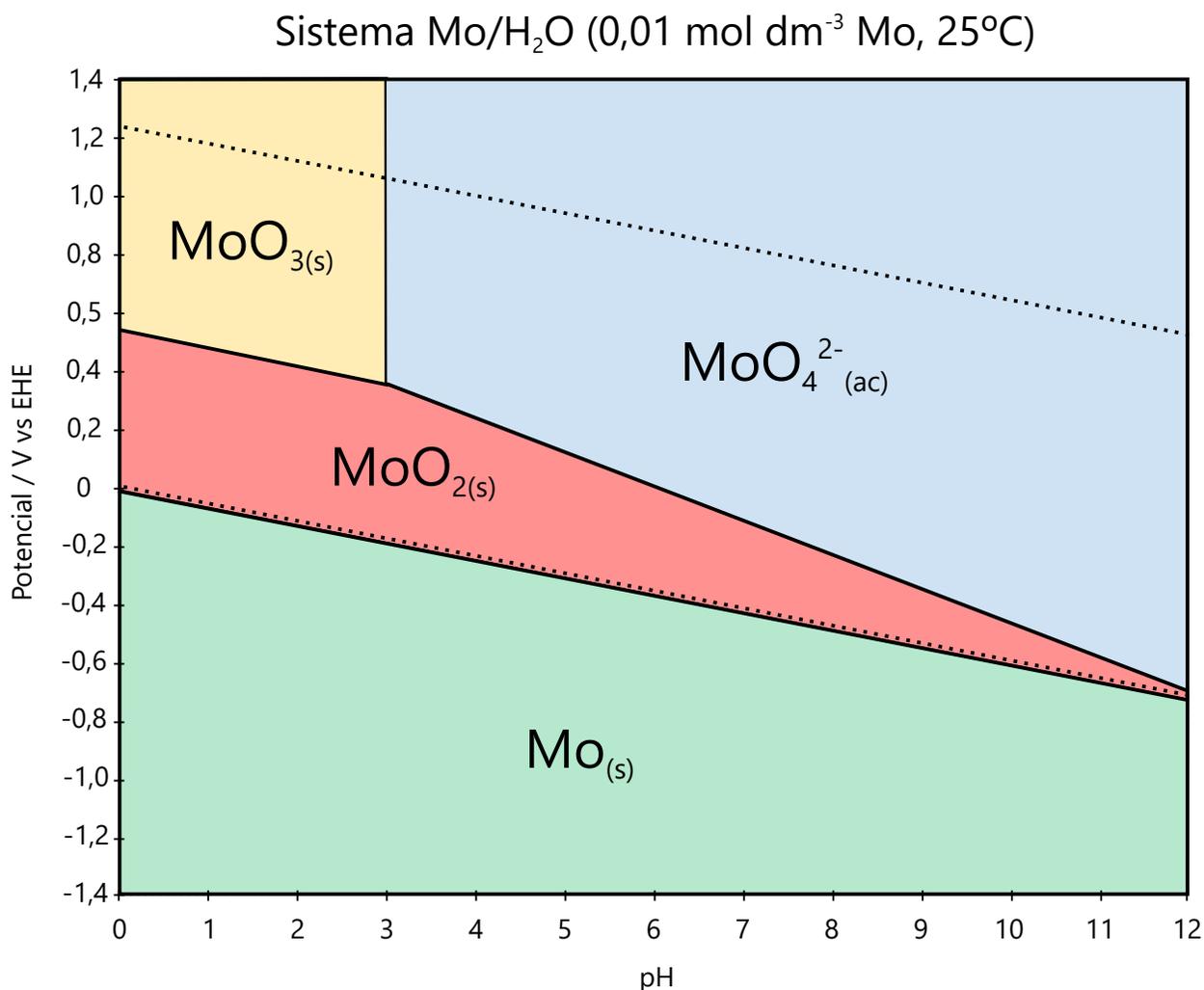
Complejo	$\log_{10} \beta_{pqr}$
[1,1,1] <sup>4-</sup>	8,35
[1,1,2] <sup>3-</sup>	15,00
[1,1,3] <sup>2-</sup>	19,62
[1,1,4] <sup>-</sup>	21,12
[2,2,4] <sup>6-</sup>	31,02
[2,2,5] <sup>5-</sup>	35,86
[2,2,6] <sup>4-</sup>	40,08
[1,2,4] <sup>4-</sup>	25,34
[1,2,5] <sup>3-</sup>	29,54
[1,2,6] <sup>2-</sup>	33,34
[2,1,3] <sup>4-</sup>	21,73
[2,1,4] <sup>3-</sup>	26,90
[2,1,5] <sup>2-</sup>	31,53
[4,2,10] <sup>4-</sup>	64,69

### 5.1.7. Diagrama de Pourbaix

Se utilizaron los potenciales de equilibrio de las Secciones 5.1.1 y 5.1.4 para construir los diagramas de Latimer y de Pourbaix que se muestran a continuación. Se emplearon también las ecuaciones que son deducidas en el Anexo B para calcular la variación de los potenciales de Nernst con el pH. En la Figura 5.1 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Mo-H<sub>2</sub>O obtenido.

### 5.1.8. Diagrama de Latimer

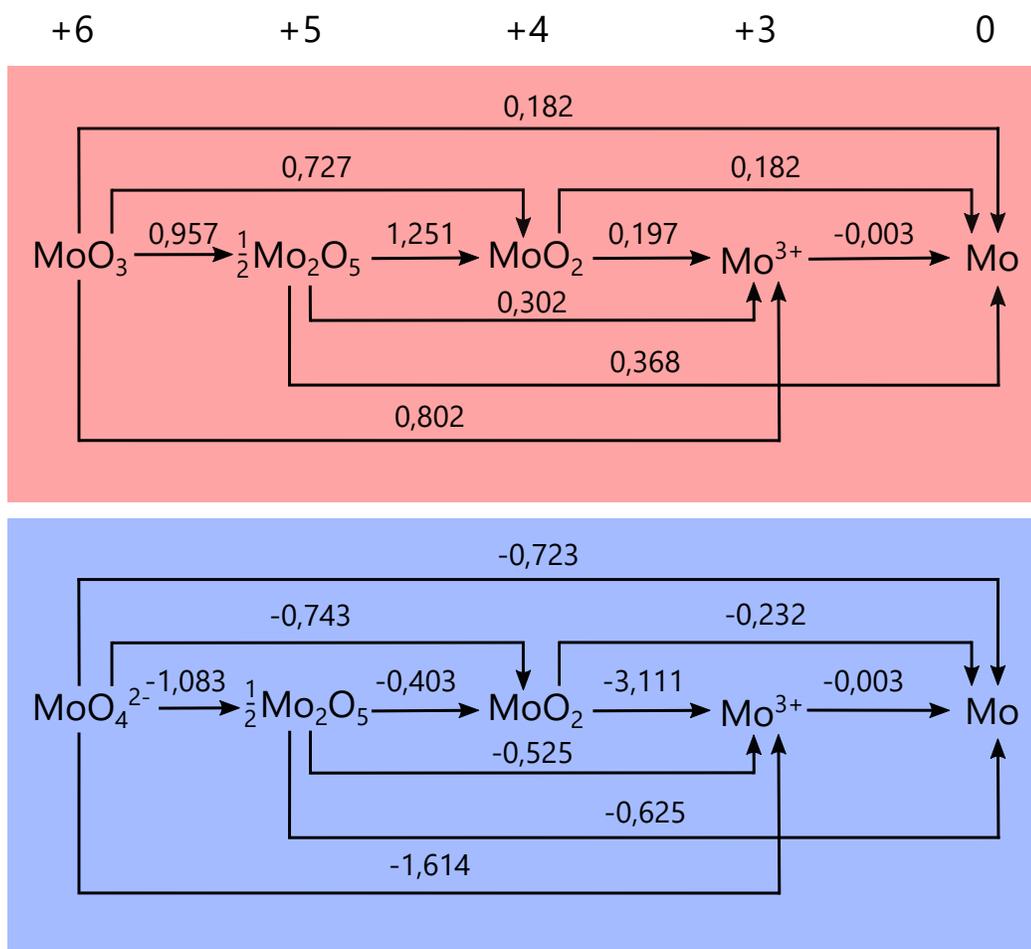
Las semireacciones equilibradas con sus respectivos potenciales de reducción se presentaron en la Sección B.1. Para la construcción de este diagrama se utilizó como condición estándar ácida un pH=0 y como condición alcalina pH=14. Los potenciales estándar en medio ácido y alcalino fueron interconvertidos a través de la Ecuación B.4. Los valores obtenidos para cada semireacción fueron obtenidos de distintas fuentes, por lo que no siempre se cumple la regla de aditividad de la función de Gibbs para semireacciones con más de un electrón transferido. El diagrama resultante se muestra en la Figura 5.2.



**Figura 5.1:** Diagrama de Pourbaix del molibdeno en solución acuosa.

### 5.1.9. Discusión

La información recopilada para obtener los resultados presentados en esta sub-sección proviene de múltiples fuentes bibliográficas y, por ende, los valores fueron obtenidos por distintos métodos experimentales y/o mediante cálculos teóricos. Lo anterior implica que, como tienen errores asociados, en varias ocasiones no se cumplan ciertas equivalencias. Por ejemplo, en el caso de la hidrólisis del agua, el valor reportado para  $\Delta G_{rxn}^{\circ}$  en [Krol y Gratzel, 2012] no es equivalente a  $\Delta H_{rxn}^{\circ} - T\Delta S_{rxn}^{\circ}$  a temperatura estándar (298 °K) calculado con los datos reportados en [Tsutsumi, 2009], pese a que teóricamente debería serlo. Esto se debe al criterio de decisión de dejar los valores reportados por la fuente más confiable. Se disponía también de datos de energías libres de formación de especies de molibdeno, sin embargo, se prefirieron también los datos calculados de manera experimental por sobre los teóricos porque los primeros serían más idóneos para ser utilizados para la interpretación de resultados de electrodeposición, ya que incorporan no idealidades que un modelo teórico puede no poseer.

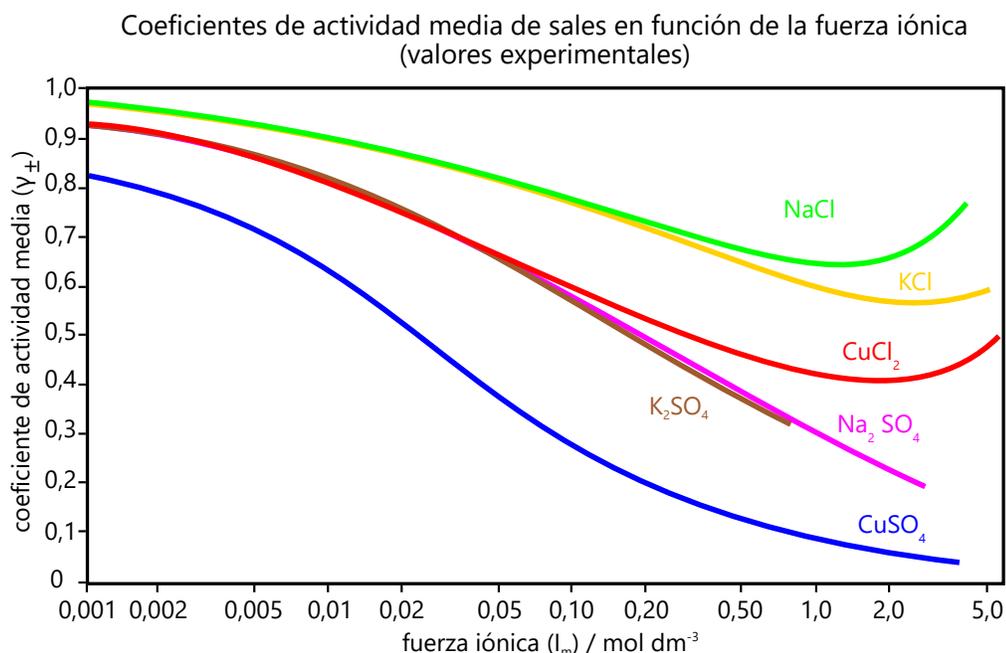


**Figura 5.2:** Diagramas de Latimer del molibdeno en solución acuosa, en medio ácido (color rojo) y alcalino (color azul). Todos los potenciales están en voltios respecto a la referencia EHE.

Se tuvo especial cautela con los valores de las constantes de formación de citrato-molibdatos obtenidos por Cruywagen *et al.*, ya que ellas fueron obtenidas de manera experimental en soluciones acuosas que contenían  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  de NaCl, lo que implica que la fuerza iónica del medio era de al menos  $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$  si se supone que el cloruro de sodio se comporta como un electrolito fuerte [Chang, 2010].

En un medio salino la cantidad de moléculas de agua libre es considerablemente menor en comparación a la que hay en agua dulce. A modo de ejemplo, Christenson *et al.* señalan que sólo 2,5 moles de agua están libres en un kilogramo de agua de mar (como referencia, en un kilo de agua pura hay 55,6 moles), el resto participa solvatando iones [Stumm y Morgan, 1996]. A fuerzas iónicas elevadas, existen mayores desviaciones de la idealidad debido al campo eléctrico generado por los iones disueltos, el fenómeno de solvatación, e interacciones entre los iones [Atkins y de Paula, 2010]. Pese a lo anterior, los valores de los coeficientes medios de actividad en medios de distinta fuerza iónica y distintas sales solubles disueltas, presentes en la Figura 5.3 no varían en órdenes de magnitud si se comparan a una fuerza iónica de  $I_m = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$  respecto a una  $I_m$  menor a  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . En particular, se aprecia que

para una solución de NaCl de  $I_m = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$  el coeficiente de actividad media para los iones  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Cl}^-$  es cercano a 0,65 y cercano a 0,8 cuando  $I_m = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Debido a lo anterior, se espera que en una solución de baja fuerza iónica (como lo es el electrolito a utilizar en la electrodeposición) los coeficientes de actividad de las especies  $\text{H}^+$ ,  $\text{Hcit}^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  y citrato-molibdatos tengan valores de  $\gamma$  cercanos a la unidad por tratarse de una solución diluida. Si las mencionadas especies siguen la misma tendencia que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , entonces se espera que el valor de las constantes de formación de citrato-molibdatos en una solución diluida sean aproximables a los de la soluciones utilizadas por Cruywagen *et al.* para obtener los valores de la Tabla 5.1.



**Figura 5.3:** Efecto de la fuerza iónica en el coeficiente de actividad de especies en agua con distintas sales solubles [Garrels y Christ, 1965].

Al comparar el diagrama de Pourbaix encontrado en bibliografía (Figura 2.2) con el obtenido en este trabajo (Figura 5.1) existe una gran similitud, tanto en las especies consideradas como la distribución de las zonas, teniendo sólo pequeñas diferencias como una región dentro del cinturón de estabilidad del agua en donde el Mo es estable según [Takeno, 2005] que no existe en el diagrama elaborado de manera propia. Esta diferencia se debe a que se utilizaron valores distintos de potenciales de Nernst que eran más confiables según se discutió en el primer párrafo de esta subsección de discusiones.

Respecto a los diagramas de Latimer, si se comparan los propios (Figura 5.2) con los de bibliografía (Figuras 2.3 y 2.4) se notan varias diferencias. En primera instancia, porque Shriver *et al.* utilizan especies poco reportadas en medio ácido, como lo son  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{OH}_2)_9^{4+}$  y  $\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8^{4+}$ , las cuales fueron eliminadas. También fue incorporado el  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  a los diagramas en los dos ambientes ya que es un óxido del cuál se tenía información de potenciales de Nernst y que es relevante para este trabajo conocer su esta-

bilidad termodinámica, puesto que los óxidos reportados en electrodeposición son óxidos no estequiométricos con estados de oxidación entre (IV) y (VI) [Patil, 2006], [Dukštie, 2011]. Por otro lado, se añadió el  $\text{Mo}^{3+}$  al diagrama en medio alcalino, ya que su reducción a Mo ocurre sin influencia del pH del medio.

Por otra parte, los diagramas de Latimer de la Figura 5.2 muestran cómo el molibdeno posee tres estados de oxidación consecutivos: Mo(IV), Mo(V) y Mo(VI), que conforman un sistema metaestable (el estado +5 es débilmente estable ya que tiene un potencial mayor a su derecha que a su izquierda en el diagrama). Estas especies difieren por el número de grupos oxo ( $\text{O}=\text{}$ ) a los que está coordinado el cation de molibdeno [Shriver *et al.*, 2014]. Esta característica es la que hace al molibdeno ser un catalizador de procesos de oxidación y reducción de moléculas pequeñas, en particular las inorgánicas, tanto en procesos industriales (hidrocraqueo, remoción de óxidos de nitrógeno) [Braithwaite y Haber, 1994] como en procesos biológicos (reducción de  $\text{N}_2$  en amonio  $\text{NH}_4^+$  en el proceso de fijación de nitrógeno atmosférico) [Shriver *et al.*, 2014].

Adicionalmente, la mayoría de las enzimas que contienen molibdeno participan en procesos catalíticos de transferencias de un solo electrón con intercambio de un átomo de oxígeno [Shriver *et al.*, 2014]. Si esto se relaciona con el mecanismo de oxidación del agua revisado en la Sección 2.4.3.1 y la entrega de sus dos electrones al soporte en dos etapas consecutivas con intercambio de átomos de oxígeno, se puede establecer que los óxidos de molibdeno pueden ser, posiblemente, una superficie en donde se adsorbe químicamente la molécula de agua (o los iones hidroxilo en ambiente alcalino), tal como se mostró en la Figura 2.15, ya que el átomo de oxígeno del  $\text{H}_2\text{O}$  puede encontrar defectos en el sólido en donde pueda compartirle uno de sus dos pares electrónicos a un molibdeno en estado de oxidación +6 a través de un enlace covalente coordinado. Si la superficie está recibiendo radiación de energía mayor a  $\tilde{E}_{bp}$ , el sólido tendrá un exceso de portadores de carga positivos, los cuales difunden hacia la interfase, y promoverán la ruptura heterolítica de los enlaces O-H del agua pues de esta manera un electrón es liberado y se desplazará hasta recombinar con algún hueco, otorgando así una mayor estabilidad energética al sistema.

## 5.2. Cálculo de concentraciones de especies de molibdeno y citrato en solución acuosa en el equilibrio

Al ejecutar los códigos del Anexo C en *MATLAB R2012* se obtuvieron tres resultados: los dos primeros son perfiles de concentración molar de las distintas especies de molibdeno que hay en los sistemas molibdeno/agua y molibdeno/agua/citrato a concentraciones formales de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  de molibdeno y de citrato. Por último, se muestra la respuesta de ambos sistemas a la adición de NaOH al medio con el propósito de ajustar el pH.

### 5.2.1. Especiación de molibdeno en agua

En la Figura 5.4 se grafican las distintas concentraciones molares de especies disueltas, como también el número de moles de  $\text{MoO}_3$  por litro de solución en el equilibrio termodinámico. Lo que más resalta en el gráfico es la predominancia de dos especies: el  $\text{MoO}_3$  en ambientes ácidos y el  $\text{MoO}_4^{2-}$  en ambientes alcalinos. Pese a que el molibdato puede protonarse a bajos pH, la concentración de  $\text{HMoO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{MoO}_3$  es menor a la del sólido. A un valor de  $C_{\text{Mo}}$  de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , la solución cumple el criterio de saturación de la solución (dado por la Ecuación 4.7) a un pH de 4,3. Esto implica que no hay  $\text{MoO}_3$  precipitado a condiciones más alcalinas y todo el molibdeno está disuelto.

De la misma forma, los poliisomolibdatos están presentes de manera considerable siempre y cuando haya  $\text{MoO}_4^{2-}$  disuelto, y así pueda oligomerizarse, esto es a pH's mayores que 4. A  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  la concentración máxima de PIM's se obtiene a un pH de 4,3 y predomina el paramolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , llegando a ser el 84 % del total de molibdeno con  $1,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  (una vista en aumento de esa zona del gráfico se muestra en la Figura 5.5). Para la electrodeposición no es deseable la presencia de PIM's ya que son especies grandes, y por esto probablemente tienen una difusividad menor que la del molibdato, como lo predice la Ecuación 2.66 de Stokes-Einstein, con gran carga negativa (-6, -5, -4), por lo que el término migratorio puede diezmar el flujo de llegada de molibdeno al cátodo (cargado negativamente) para que suceda la reducción.

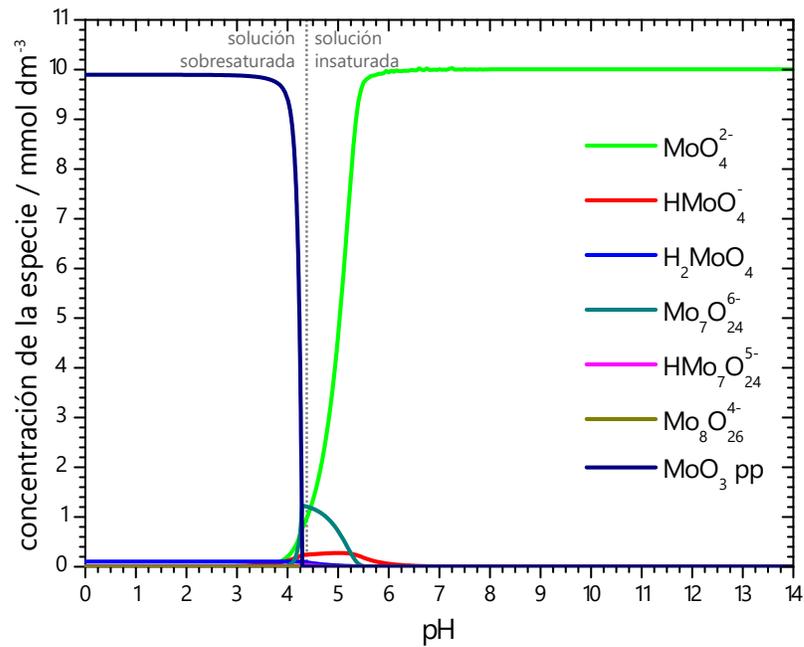
Por último, se debe discutir el cambio de pendiente abrupto que presentan las curvas de concentración en la vecindad del pH de 4,2. Este cambio violento se debe a que desde este valor hacia la izquierda se tiene una solución saturada en  $\text{MoO}_3$  y hacia la derecha está insaturada. Al cambiar de un estado a otro cambia el sistema de ecuaciones a resolver, y pese a que existe continuidad en todos los perfiles en el pH de saturación, llama la atención la disimilitud de las pendientes de los perfiles al aproximarse por la izquierda o por la derecha.

### 5.2.2. Especiación de molibdeno y citrato en agua

Al añadirse el ion citrato aumenta la cantidad de especies presentes, ya que se añaden las formas protonadas de este ion, como también los complejos que puede formar con el molibdato. En la Figura 5.6 se muestra el diagrama obtenido para las especies de molibdeno.

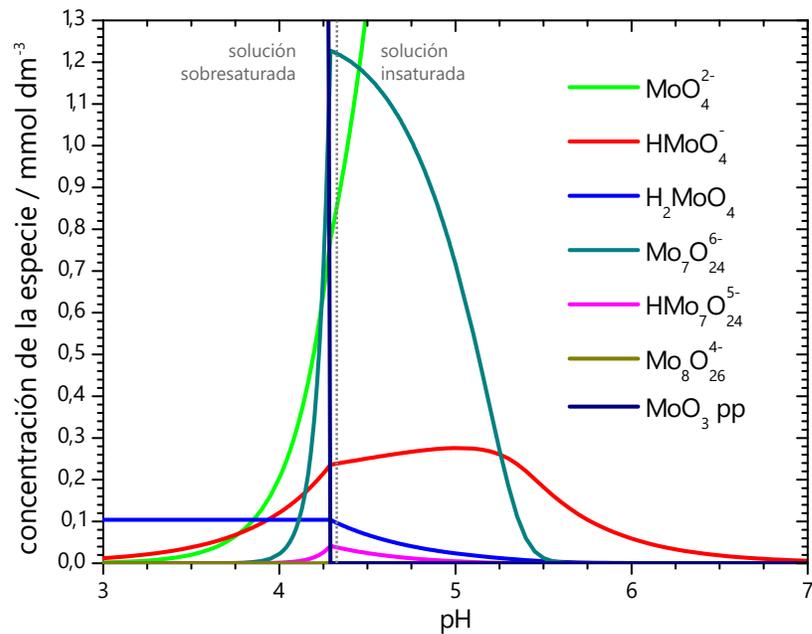
En el diagrama se logra apreciar que a condiciones muy ácidas, incluso cercanas a 0, no se alcanza el límite de solubilidad para que haya  $\text{MoO}_3(s)$ , en contraste con lo que ocurre en el sistema molibdeno/agua. Esto tiene sentido, ya que al haber un complejante presente (citrato), la solubilidad del óxido debe ser mayor, porque la formación de complejos conlleva la existencia de una cantidad adicional de molibdeno que puede ser contenida en la fase acuosa respecto a la que puede contener la solución sin complejante.

Especiación de molibdeno en solución acuosa  
(concentración formal de molibdeno de  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ )



**Figura 5.4:** Diagrama de especiación de molibdeno en agua a una concentración formal de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

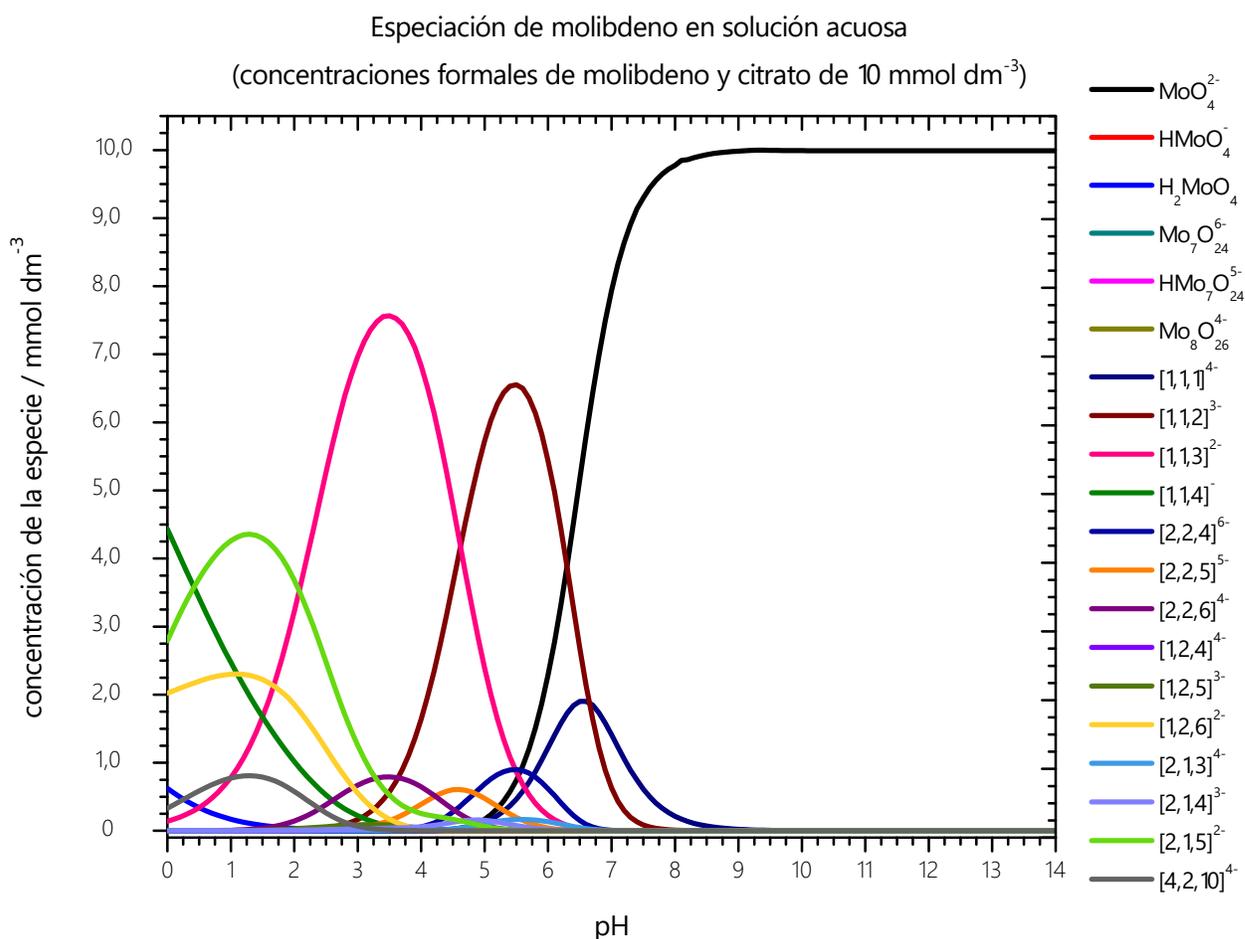
Especiación de molibdeno en solución acuosa  
(concentración formal de molibdeno de  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ )



**Figura 5.5:** Diagrama de especiación de molibdeno en agua a una concentración formal de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (aumentado en la zona de pH entre 3 y 7).

Por otro lado, se tiene que los PIM existen en concentraciones mucho más bajas que en el caso sin citrato, por la escasez de  $\text{MoO}_4^{2-}$  a pH ácido: en el caso sin citrato el molibdato se agota (llega a representar menos de un 1 % del Mo total) a pH 3 mientras que con citrato lo hace a pH 4,5.

Los complejos son en conjunto la mayor parte del total del molibdeno presente cuando se tiene un ambiente ácido, y ya a pH superior a 8 no alcanzan a representar el 1 % del total de Mo. Las especies más estables son [1,1,1], [1,1,2] y [1,1,3] entre pH 2 y 8, mientras que los complejos [2,1,5], [1,2,5], [1,2,6], [1,1,4] y [4,2,10] abundan a valores de pH menores a 2.



**Figura 5.6:** Diagrama de especiación de molibdeno en presencia de citrato en medio acuoso a una concentración formal equimolar de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 5.2.3. Respuesta del pH de los sistemas molibdeno/citrato/agua al adicionar hidróxido de sodio

Una vez determinadas las concentraciones en el equilibrio en ambos sistemas, se puede calcular la cantidad de cationes  $\text{Na}^+$  que debe tener el sistema a cada pH para que se cumpla la

condición de electroneutralidad. Hay que notar que, si se disuelve únicamente  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Hcit}$ , el pH de la solución en equilibrio tiene un único valor, el cual sólo puede ser modificado si se añade una base al sistema, que en este caso se elige el  $\text{NaOH}$  por tener el mismo catión que el citrato.

Para que la solución sea eléctricamente neutra, se debe determinar el valor de  $[\text{Na}^+]$  en el balance de carga de cada sistema según la Ecuación 4.12 para cada pH. El gráfico de la variación de  $[\text{Na}^+]$  en función del pH aparece en la Figura 5.7 y fue obtenido a partir de los cálculos realizados con los códigos de los Anexos C.1.1 y C.2.

En el caso sin citrato, el sistema sin  $\text{NaOH}$  tiene un valor de pH igual a la abscisa del punto de la curva en el que  $[\text{Na}^+] = 0$ , el cual es 4,2. En el medio con citrato, sin añadir base se tiene una concentración de sodio igual a  $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$  ya que el citrato de sodio  $\text{Na}_3\text{Hcit}$  se disocia completamente en solución al ser un electrolito fuerte [Apelblat, 2014]. El pH de la solución sin base es de 4,8. Notar que si se quieren condiciones de pH menores a este valor, entonces no se puede utilizar  $\text{Na}_3\text{Hcit}$  como precursor del ion citrato, sino que se debe usar ácido cítrico  $\text{H}_4\text{cit}$  (además del  $\text{NaOH}$ ). De manera análoga, si se quiere utilizar como precursor de molibdeno al molibdato de sodio,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , que es una sal más soluble que el  $\text{MoO}_3$  [Pubchem, 2016c] como se vio en la Sección 3.1.1, adicionando  $\text{NaOH}$  no se podrán alcanzar valores de pH menores a 8,0 en el caso con citrato y 5,5 en el sin citrato (no se muestran estos valores explícitamente en la Figura 5.7).

La capacidad amortiguadora de una solución,  $\tilde{\beta}$ , a cierto pH se define como la derivada del gráfico de cantidad de base adicionada (o ácido) requerida en función del pH en ese punto [Harvey, 1999]:

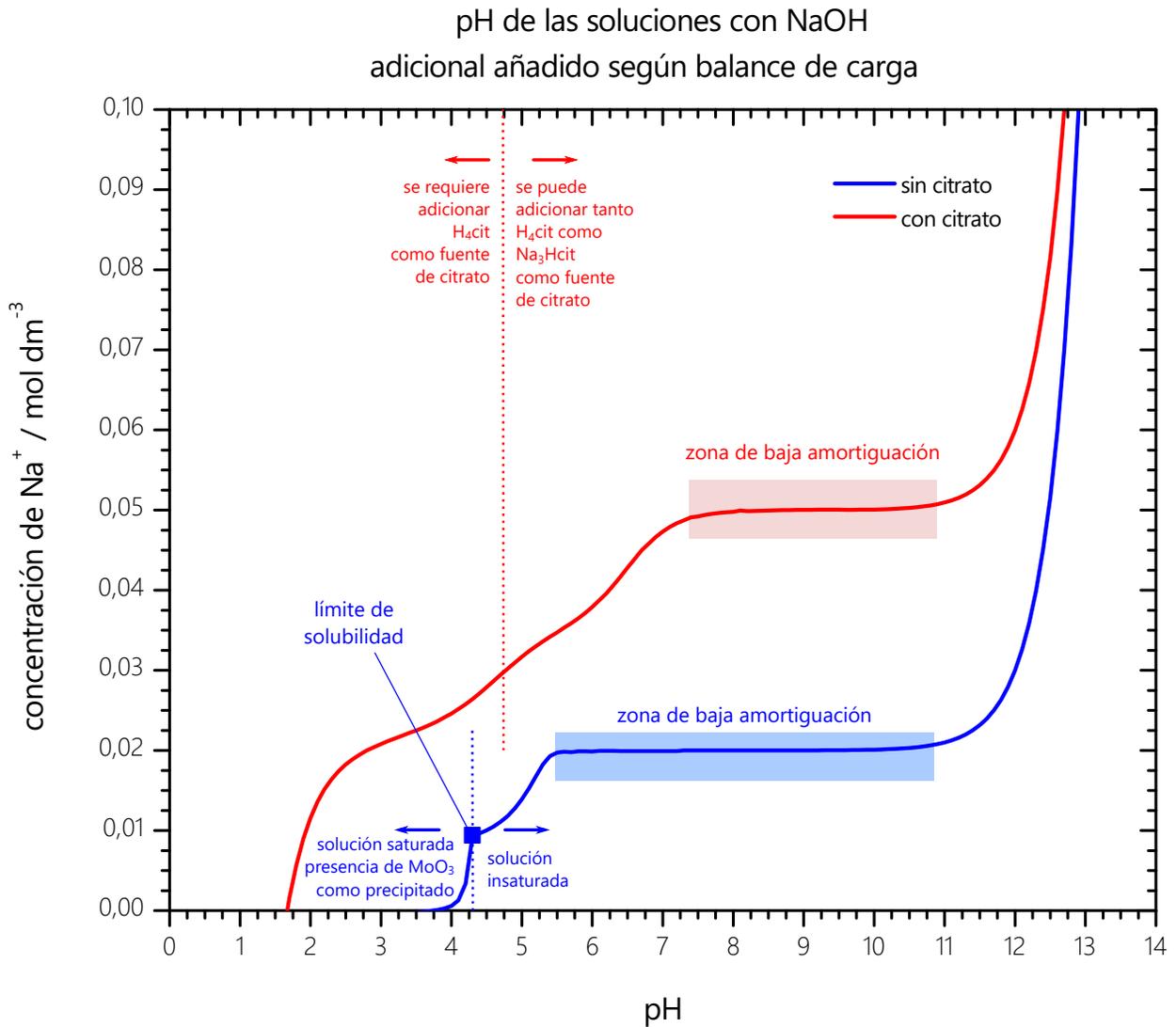
$$\tilde{\beta}(\text{pH}) = \frac{\partial c_{\text{base}}}{\partial \text{pH}} \quad (5.33)$$

Si  $\tilde{\beta}$  es bajo a un cierto pH, entonces el sistema será muy sensible a la adición de ácido o base, variando mucho su acidez. En consecuencia,  $\tilde{\beta}$  es la pendiente de cada una de las curvas de la Figura 5.7. Las zonas pintadas de color rojo y azul, corresponden a las regiones en las que los sistemas molibdeno/agua (con y sin citrato) tienen una mala capacidad amortiguadora.

En el caso con citrato, la zona de amortiguación de pH es más amplia, y es comprendida entre 6,8 y 11; comparado con los límites de 5,4 y 11 del sistema sin citrato.

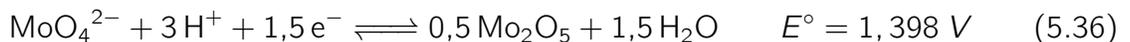
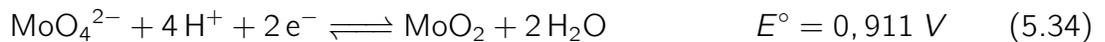
#### 5.2.4. Elección de un pH adecuado para la electrodeposición

Se determinó un valor de pH para la electrodeposición a partir de electrolitos con molibdato y molibdato/citrato, considerando todos los datos de la Revisión literaria de las Secciones 3.1, 3.2, la información termodinámica de la Sección 5.1 y los resultados expuestos en la Sección 5.2. Se enumerarán y discutirán las propiedades de los electrolitos en cuestión que cambian con la acidez:



**Figura 5.7:** Cantidad de ion sodio necesaria en el sistema para obtener distintos pH en soluciones formal 0,01 mol dm<sup>-3</sup> de Mo, con y sin citrato.

1. Semireacciones que pueden ocurrir: si se busca formar una película de óxidos de molibdeno, entonces debe haber una reducción en la superficie. Esto se puede lograr con las siguientes semireacciones:



Como se puede ver, todas las reducciones requieren de consumo de protones, por lo que en ambiente ácido todas las semireacciones tenderían a desplazarse hacia la derecha.

2. Solubilidad: se requiere que el pH sea cercano al neutro, puesto que si es muy ácido el molibdeno no se podrá disolver en agua, en el caso sin citrato. En el caso con citrato, la acidez favorece la formación de complejos por sobre la precipitación de molibdeno en forma de óxidos. *A priori* no se cuenta con información suficiente como para poder

dilucidar si la presencia de complejos en el electrolito precursor es favorable o no en las propiedades fotoelectroquímicas de los depósitos fabricados.

3. Cantidad de molibdato libre: En medios alcalinos y neutros el ion molibdato es el predominante, y es la especie que se desea tener disponible en solución para reducir, ya que es una especie de menor tamaño y carga menos negativa que los PIM. Estas dos propiedades son deseables ya que se requiere que la especie de molibdeno a reducir sea transportada hasta un sustrato polarizado con carga negativa.
4. Cantidad de PIM disueltos: A pH's mayores a 5,5 no hay PIM, lo que es deseable debido a lo expuesto en el punto 3.
5. Capacidad amortiguadora de la solución: Como la reducción involucra reaccionar con protones del medio, según las semireacciones del punto 1, es deseable que el medio tenga una buena capacidad para resistir a cambios en el pH, lo que no puede lograrse en las zonas pintadas de la Figura 5.7.
6. Fuerza iónica: La mayor fuerza iónica repercutirá en menores pérdidas óhmicas. En el caso sin citrato, sobre pH 4,3 hay especies de molibdeno disueltas en el electrolito (a condiciones más ácidas el metal precipita) y por ende un mayor valor de  $I_m$ .
7. Estabilidad de electrodo de referencia: el electrodo de Ag|AgCl, KCl (sat.) puede ser utilizado en amplios intervalos de pH, sin embargo cuando se utiliza en soluciones alcalinas por largo tiempo la frita puede ser dañada [Chen *et al.*, 2013]. Por otro lado, si se trabaja a pH's muy alcalinos la solución puede reaccionar con el vidrio de la celda [Chen *et al.*, 2013].

En vista de los siete puntos recién expuestos, se decide utilizar un pH de 8,0. Pues a él hay una solubilidad moderada, hay abundancia de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , una fuerza iónica aceptable, y no es un medio tan alcalino como para que escaseen protones necesarios para la reducción, ni se dañe el electrodo de referencia ni el vidrio. Por último, no se debe omitir que, pese a todo lo anterior, a este pH se está en una zona de baja capacidad amortiguadora tanto para los sistemas con y sin citrato, como se vio en las curvas de la Figura 5.7 lo que puede conllevar variaciones en el pH del electrolito durante la electrodeposición. En la Tabla 5.2 se hace un análisis acabado de las especies presentes en los casos con y sin citrato (CS y SC, respectivamente).  $\text{MoO}_4^{2-}$  es casi el 100 % (SC) y 98 % del Mo total.

### 5.2.5. Comparación del modelo con la realidad

Al comparar los resultados del modelo de especiación con la preparación de las soluciones en la realidad, se obtiene una gran similitud respecto a la cantidad de hidróxido de sodio necesario para obtener pH 8,0. En el caso sin citrato se requiere de aproximadamente 0,20 g de NaOH por cada  $250 \text{ cm}^{-3}$  de solución, al igual que en el sistema con citrato. En concentraciones molares esto es  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  de NaOH para ambos casos, lo que es similar a lo predicho por el modelo.

Cabe destacar que la solución CC es mucho más estable en los cambios de pH al adicionar gotas de NaOH, subiendo de manera lenta hasta 8,0 (un poco más allá de lo predicho por el rango de amortiguación de la Figura 5.7).

**Tabla 5.2:** Resultados del modelo de especiación a pH 8,0

<b>Especie</b>	<b>Solución SC8</b> <b>/mol dm<sup>-3</sup></b>	<b>Solución CC8</b> <b>/mol dm<sup>-3</sup></b>
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	9,78 · 10 <sup>-3</sup>
HMoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,9 · 10 <sup>-7</sup>	5,8 · 10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	5,1 · 10 <sup>-11</sup>	5,0 · 10 <sup>-11</sup>
Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup>	1,5 · 10 <sup>-25</sup>	1,3 · 10 <sup>-25</sup>
HMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>5-</sup>	1,0 · 10 <sup>-30</sup>	8,5 · 10 <sup>-31</sup>
Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> <sup>4-</sup>	5,4 · 10 <sup>-43</sup>	4,5 · 10 <sup>-43</sup>
[1,1,1] <sup>4-</sup>	0	2,1 · 10 <sup>-4</sup>
[1,1,2] <sup>3-</sup>	0	9,6 · 10 <sup>-6</sup>
[1,1,3] <sup>2-</sup>	0	4,0 · 10 <sup>-9</sup>
[1,1,4] <sup>-</sup>	0	1,3 · 10 <sup>-15</sup>
[2,2,4] <sup>6-</sup>	0	1,9 · 10 <sup>-9</sup>
[2,2,5] <sup>5-</sup>	0	1,3 · 10 <sup>-12</sup>
[2,2,6] <sup>4-</sup>	0	2,2 · 10 <sup>-16</sup>
[1,2,4] <sup>4-</sup>	0	2,0 · 10 <sup>-13</sup>
[1,2,5] <sup>3-</sup>	0	3,2 · 10 <sup>-17</sup>
[1,2,6] <sup>2-</sup>	0	2,0 · 10 <sup>-21</sup>
[2,1,3] <sup>4-</sup>	0	1,0 · 10 <sup>-8</sup>
[2,1,4] <sup>3-</sup>	0	1,5 · 10 <sup>-11</sup>
[2,1,5] <sup>2-</sup>	0	6,3 · 10 <sup>-15</sup>
[4,2,10] <sup>4-</sup>	0	1,7 · 10 <sup>-27</sup>
Hcit <sup>3-</sup>	0	9,8 · 10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> cit <sup>2-</sup>	0	3,9 · 10 <sup>-17</sup>
H <sub>3</sub> cit <sup>-</sup>	0	5,6 · 10 <sup>-30</sup>
H <sub>4</sub> cit	0	3,9 · 10 <sup>-49</sup>
MoO <sub>3(pp)</sub>	0	0
H <sup>+</sup>	1,0 · 10 <sup>-8</sup>	1,0 · 10 <sup>-8</sup>
OH <sup>-</sup>	1,0 · 10 <sup>-6</sup>	1,0 · 10 <sup>-6</sup>
Na <sup>+</sup>	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	5,0 · 10 <sup>-2</sup>
NaOH necesario	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,0 · 10 <sup>-2</sup>
<i>I<sub>m</sub></i> (fuerza iónica)	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	4,6 · 10 <sup>-2</sup>

Por el contrario, no se puede decir lo mismo en el medio SC, ya que el medio es muy inestable: si se agrega una pequeña cantidad de base el pH se dispara por sobre los 9 o incluso 10, para ir decreciendo lentamente. Como el pH 8,0 se encuentra en una zona de poca amortiguación, es muy difícil llegar a él, y si se logra hacer, el pH de la solución cambia décimos de unidades de pH en el transcurso de una hora.

Como ya se enunció en el párrafo anterior, las soluciones de molibdato y citrato se van acidificando en el tiempo. Este hecho se debe a que la solución está lejos de alcanzar el equilibrio termodinámico, y el sistema sigue cambiando su composición transcurridos días y hasta

incluso semanas. Se intenta minimizar esta fuente de error en los experimentos ajustando el pH inmediatamente antes de utilizar la solución para las mediciones, y se utiliza cuando se ve que no varía dentro de un período de 10 minutos transcurridos desde que se agregó base.

## 5.2.6. Limitaciones del modelo, error asociado y recomendaciones

Pese a que el modelo es robusto, debido a que puede determinar las especies en sistemas de concentraciones de citrato y de molibdato distintas a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , pueden existir problemas para encontrar otras soluciones debido a que el sistema de ecuaciones no es lineal y tiene más de un par de soluciones, por ende, dependiendo de la adivinanza inicial que se le entrega al algoritmo pueden requerirse muchas iteraciones para llegar a una solución verosímil. Se recomienda utilizar los códigos desarrollados con valores bajos de concentraciones formales de molibdeno y de citrato, idealmente que el sistema tenga una fuerza iónica menor a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (según [Stumm y Morgan, 1996], para fuerzas iónicas menores a esa magnitud, la unidad es una buena aproximación para las actividades de los solutos) para evitar un mayor error asociado producto del efecto de la fuerza iónica en las constantes de equilibrio.

El error asociado al modelo está ligado fuertemente al error de los datos termodinámicos encontrado en bibliografía, tema discutido en la Sección 5.1.9.

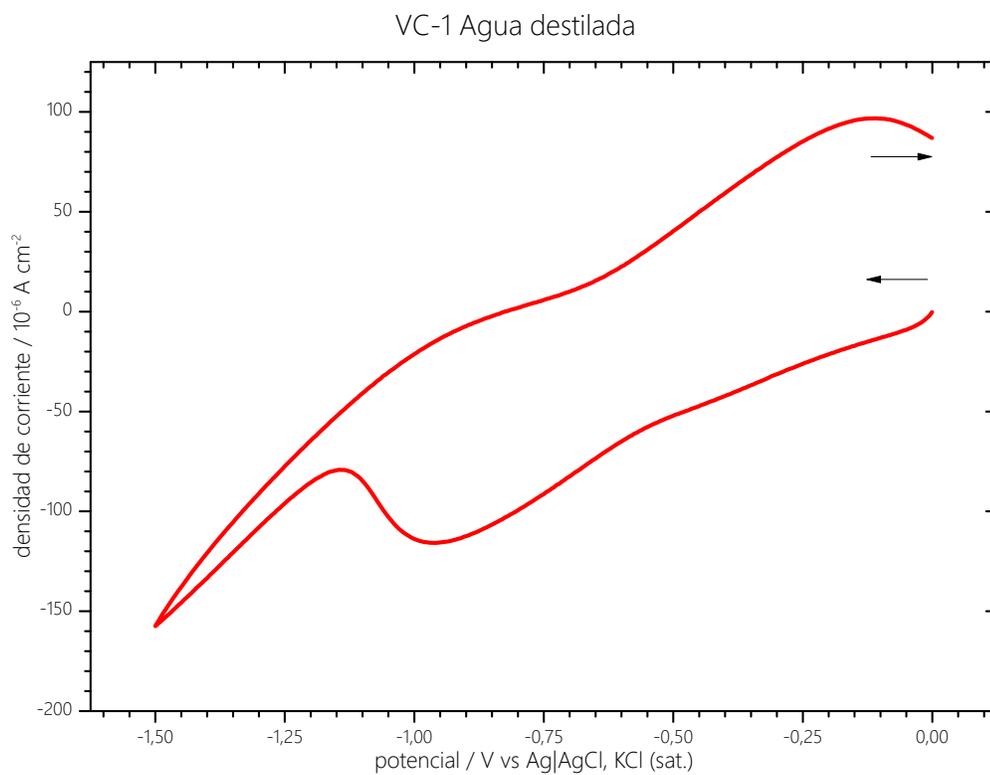
Queda propuesto complejizar el modelo de especiación incorporándole los coeficientes de actividad de cada una de las especies, de manera tal que el modelo pueda ser más cercano a la realidad en soluciones de mayor fuerza iónica.

## 5.3. Mediciones electroquímicas

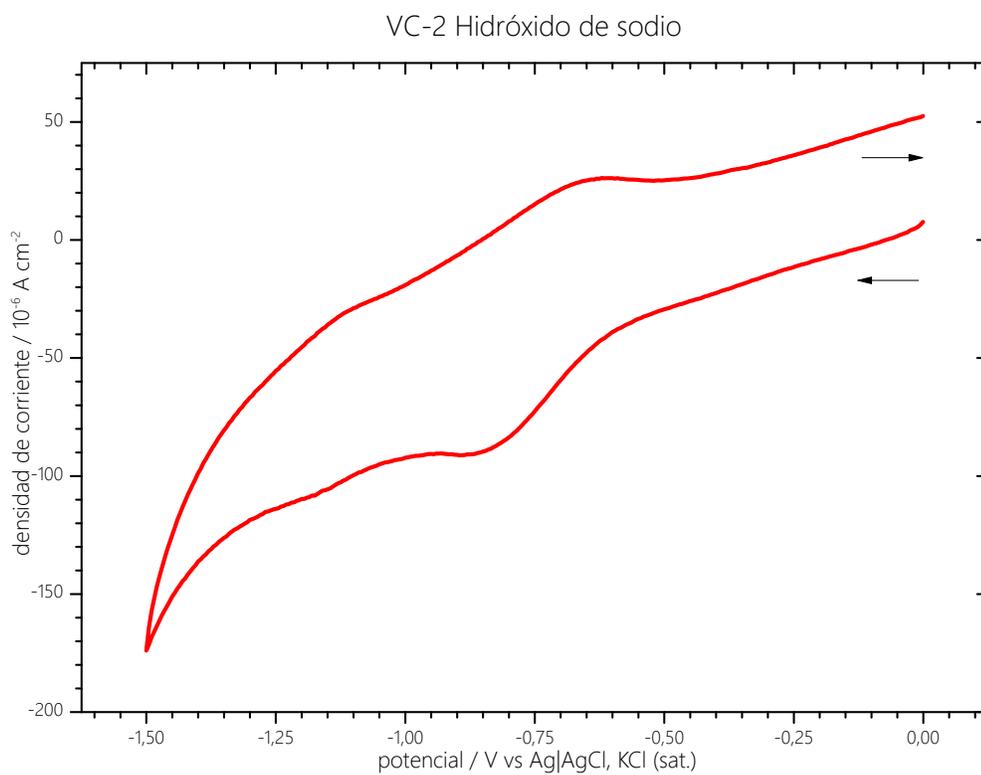
### 5.3.1. Voltametrías cíclicas

Las voltametrías obtenidas en los distintos electrolitos que aparecen en la Tabla 4.3 arrojaron las curvas de las Figuras 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12. Recordar que todos los potenciales aquí mencionados utilizan como referencia al electrodo de Ag|AgCl, KCl (sat.). Las condiciones utilizadas se muestran en las Tablas 4.4 y 4.5. En la Tabla D.2 del Anexo D se reportan las áreas de cada electrodo utilizado.

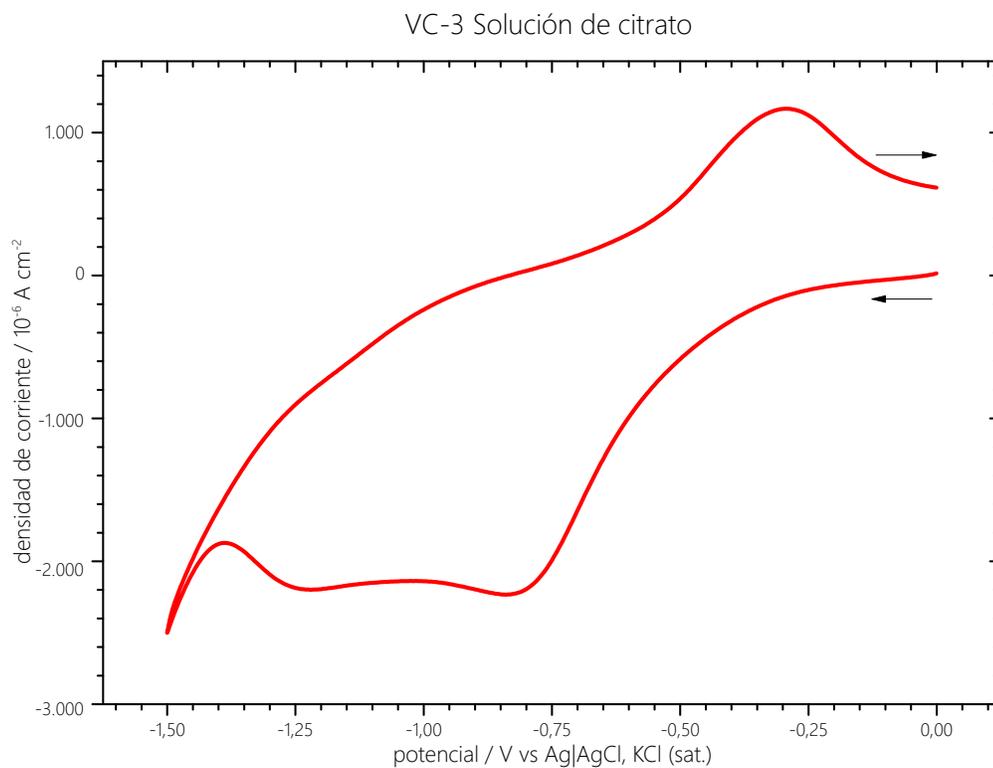
En primera instancia, es importante recalcar que estas mediciones fueron repetidas en reiteradas ocasiones y a distintas velocidades de barrido y rangos de potencial. La velocidad de barrido elegida es de  $500 \text{ mV s}^{-1}$  lo cual es alto si se compara con voltametrías de la literatura, en donde se usa  $25 \text{ mV s}^{-1}$  [Dukštie, 2011]. Es importante recalcar que se busca encontrar un potencial al cual exista un pico de reducción del ion molibdato:  $\text{MoO}_4^{2-}$ , un ion cargado negativamente que necesita llegar al ET polarizado catódicamente, por lo que tiene también un exceso de cargas negativas. Es por esto, que la velocidad de transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la interfase del ET es sumamente lenta.



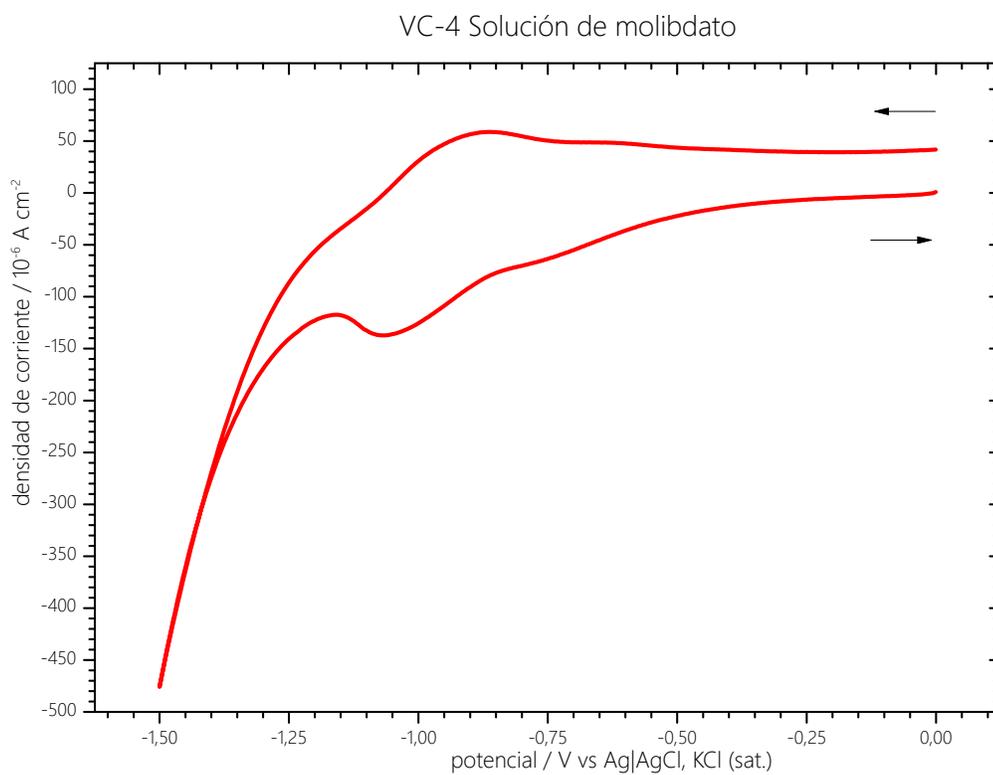
**Figura 5.8:** Voltametría cíclica en agua destilada pH=5,2.



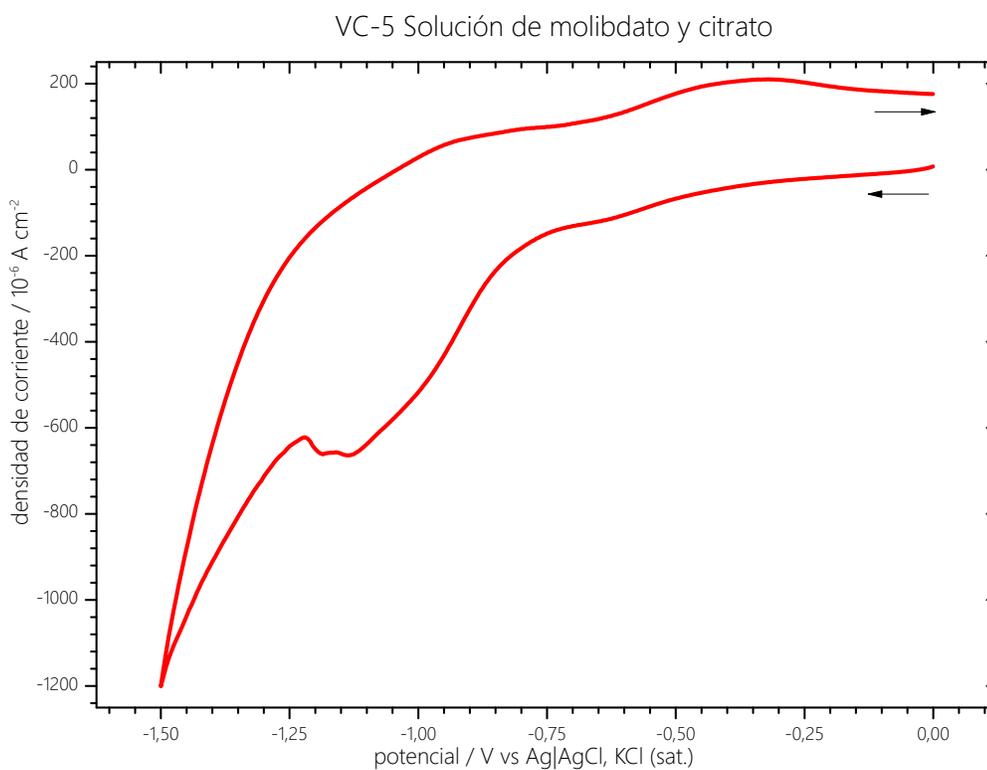
**Figura 5.9:** Voltametría cíclica en solución  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH pH=12,4.



**Figura 5.10:** Voltametría cíclica en solución  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{Hcit}$   $\text{pH}=8,0$ .



**Figura 5.11:** Voltametría cíclica en solución  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MoO}_3$   $\text{pH}=8,0$ .



**Figura 5.12:** Voltametría cíclica en solución  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MoO}_3$  y  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{Hcit}$  pH=8,0.

Lo recientemente expuesto se puede explicar mediante la ecuación de Nernst-Planck (Ecuación 2.64): el término difusivo tiene una contraparte migratoria que reduce su movilidad efectiva considerablemente (como no hay agitación no existe un campo de velocidad dentro del fluido). Se conservaron los resultados a  $500 \text{ mV s}^{-1}$  pues a esta velocidad fue en la que mejor se pudo apreciar un pico de reducción definido en presencia de molibdato. La literatura [DCEB, 2016] explica el efecto que tiene la velocidad de barrido en la corriente: a mayor  $\nu$  el barrido voltamétrico demora menos tiempo, y por ende el grosor de la capa límite es mayor que para una velocidad más baja.  $\delta$  es inversamente proporcional al coeficiente de transferencia de masa  $m_T$  de la especie en el sistema como se ve en la Ecuación 4.16. Si existe un  $m_T$  mayor entonces la electrodeposición ocurrirá más rápido (siempre y cuando la cinética esté controlada difusionalmente) y se obtendrá mayor densidad de corriente en el pico. En consecuencia con lo anterior, al realizar voltametrías con valores de  $\nu$  similares a las utilizadas en otro estudio de electrodeposición de óxidos de molibdeno [Dukštie, 2011] ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) no se obtuvieron los picos esperados, y es por eso que se decidió aumentar la velocidad de barrido hasta lograrlo (a  $500 \text{ mV s}^{-1}$ ).

En 5.8 se muestra el voltamograma VC-1 realizado en agua destilada. Llama la atención que la densidad de corriente obtenida sea del mismo orden de magnitud que las obtenidas cuando se agregan citrato y molibdato al electrolito. Existen varias hipótesis: la primera es que el grado de pureza del agua destilada no sea el esperado, y que el destilador del laboratorio funcione deficientemente. La segunda es atribuir esta corriente a un proceso de adsorción

en el ET: se muestra un pico de reducción a los -0,95 V. Pese a que la única semireacción posible que puede ocurrir sería el par  $H^+/H_2$ , ésta ocurre a potenciales más catódicos (pese a que a pH 8  $E_{H^+/H_2} = -0,67$  V vs Ag|AgCl, KCl (sat.)) es un valor menos catódico, la semireacción tiene un gran sobrepotencial de activación que lo hace más catódico que -0,95 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.), como se muestra en curvas voltamétricas sobre  $SnO_2:F$  en bibliografía [Cid *et al.*, 2013]), por lo que lo único a lo que podría atribuirse este pico es a un proceso de adsorción en la superficie con transferencia de electrones de una especie presente. Otra posible hipótesis es que existan contaminantes en el medio.

En la Figura 5.9, aparece el voltamograma VC-2 en el que se analizó la solución blanco con hidróxido de sodio para poder descartar picos de reducción que se puedan atribuir a pares redox distintos a molibdeno. Existe uno con potencial de media onda cercano a -0,7 V, sin embargo esto no entrega mayor información, ya que el pH del medio es 12,4 distinto a 8,0 que es el que se está empleando. Los potenciales de equilibrio de semireacciones que involucran protones o hidroxilos cambian con el pH, y en consecuencia, el valor de  $E_{1/2}$  obtenido a pH 12,4 en una voltametría no es extrapolable a pH 8,0.

En la Figura 5.10 se muestra VC-3 con citrato y sin molibdeno. Llama la atención el hecho de que la densidad de corriente es del orden de los  $mA\ cm^{-2}$ , en contraste con todas las otras VC que comprenden el rango de los cientos de  $\mu A\ cm^{-2}$ . El voltamograma muestra dos picos de reducción a -0,8 y a -1,25 V, con un gran pico de oxidación a 0,3 V, de esto se desprende que el citrato sí es susceptible a reducirse, y la cinética es de carácter irreversible a esta velocidad de barrido.

Al analizar el voltamograma VC-4 de la Figura 5.11, que empleó una solución con molibdeno y NaOH como electrolito, llama a simple vista la atención el pico en -1,1 V, el cual tiene su contraparte de oxidación en -0,9 V. Cuando esto se contrasta con VC-5, que empleó la misma solución que VC-4 pero además citrato, de la Figura 5.12 se ve que esta reducción también está presente. En el caso con molibdeno y citrato a este pico de reducción se le agregan los dos picos que se veían en VC-3 a -0,8 y -1,25 V.

Según los picos de reducción en VC-4 y VC-5, y teniendo en cuenta que en [Dukštie, 2011] usan potenciales fijos en el rango de -0,9 y -1,2 V en un sistema similar (sólo que este grupo deposita sobre selenio, y su sustrato es  $SnO_2$  intrínseco), el pico catódico a los -1,1 V se atribuye a la reducción del molibdato. Esto también es consecuente con lo que postulan Shembel *et al.* sobre los altos sobrepotenciales catódicos necesarios para que ocurra la reducción del ion molibdato.

### 5.3.2. Foelectrodos fabricados mediante cronoamperometrías

Los valores promedio de potenciales de circuito abierto medidos para algunas cronoamperometrías, como también la variación en el pH de la solución, se muestran en la Tabla 5.3. Los

resultados medidos fueron graficados en las Figuras 5.13 y 5.14. En la Tabla D.2 se reportan las áreas de cada electrodo utilizado.

Se realizaron cronoamperometrías a soluciones con molibdeno, molibdeno/citrato, y citrato, todas por 90 minutos, a potenciales fijos de -1,1 V y de -1,2 V. Utilizando la ecuación de Faraday (Ecuación 2.47), se estimó el grosor de los depósitos formados, bajo los supuestos de que éstos tenían un peso molecular y densidad similar a la del  $\text{MoO}_2$  ( $127,94 \text{ g mol}^{-1}$  y  $6,47 \text{ g cm}^{-3}$  [Pubchem, 2016a]) y que la eficiencia de corriente de esta electrodeposición era del 100 % (despreciando el uso de corriente en evolucionar hidrógeno). Los detalles sobre cómo se calculó el grosor de los depósitos se encuentran en el Anexo E). Los resultados de las estimaciones se muestran en la Tabla 5.4.

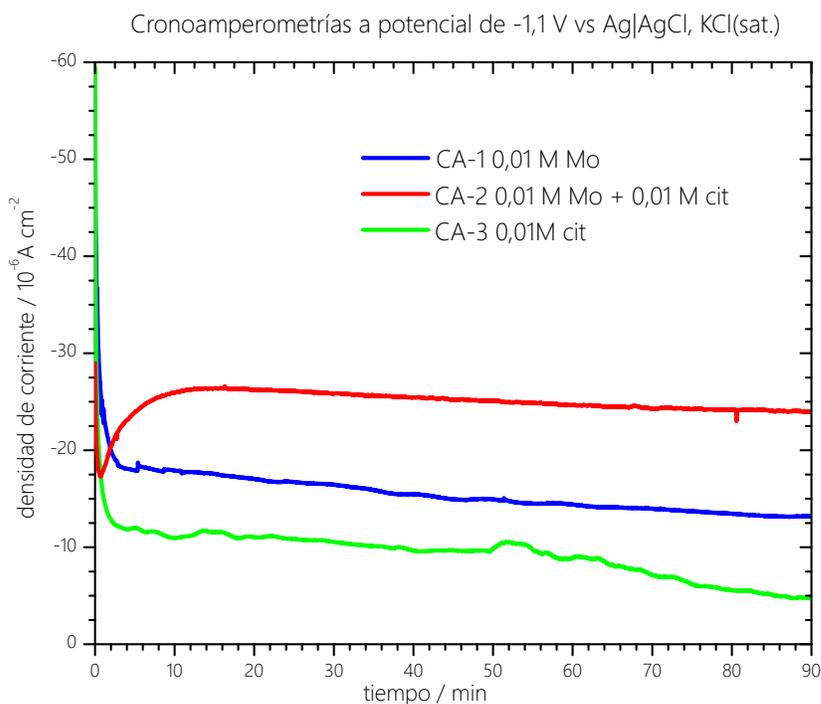
Al realizar las electrodeposiciones a los potenciales indicados no se detectó a simple vista la formación de burbujas en la superficie de los electrodos (en el caso del ET atribuibles a hidrógeno gaseoso). Sin embargo, como estos potenciales aplicados en el sustrato son catódicos y están fuera del campo de estabilidad del agua a pH 8,0 según el diagrama de Pourbaix de la Figura 5.1, es muy probable que parte de la corriente se destine a la evolución de hidrógeno. Este efecto se nota en que a -1,2 V el máximo de corriente catódica es de  $90 \mu\text{A cm}^{-2}$  en comparación a los  $25 \mu\text{A cm}^{-2}$  obtenidos a -1,1 V, pese a que los depósitos de color café más intenso son los últimos. La evolución de hidrógeno tendría consecuencias en poca exactitud de la estimación del grosor de los depósitos.

El producto de electrodeposición en los cuatro casos en los que se utiliza molibdeno (CA-1, CA-2, CA-4 y CA-5) presenta un depósito transparente de color café. Para que un cuerpo se vea de color café al ser iluminado con luz blanca, debe reflejar las luces de color rojo y verde en distinta intensidad. El rojo es el color de mayor longitud de onda, y el verde se sitúa al medio en el espectro visible. Si se ilumina con luz blanca y el depósito se ve de color café, quiere decir que se está absorbiendo radiación de longitud menor a 490 nm (violeta, azul), mientras que se refleja la luz visible con longitud de onda superior (verde, amarillo, naranja y rojo). La ruleta de colores complementarios de la Figura 5.15 y la información del espectro electromagnético del Anexo A permite entender lo anteriormente expuesto con más claridad.

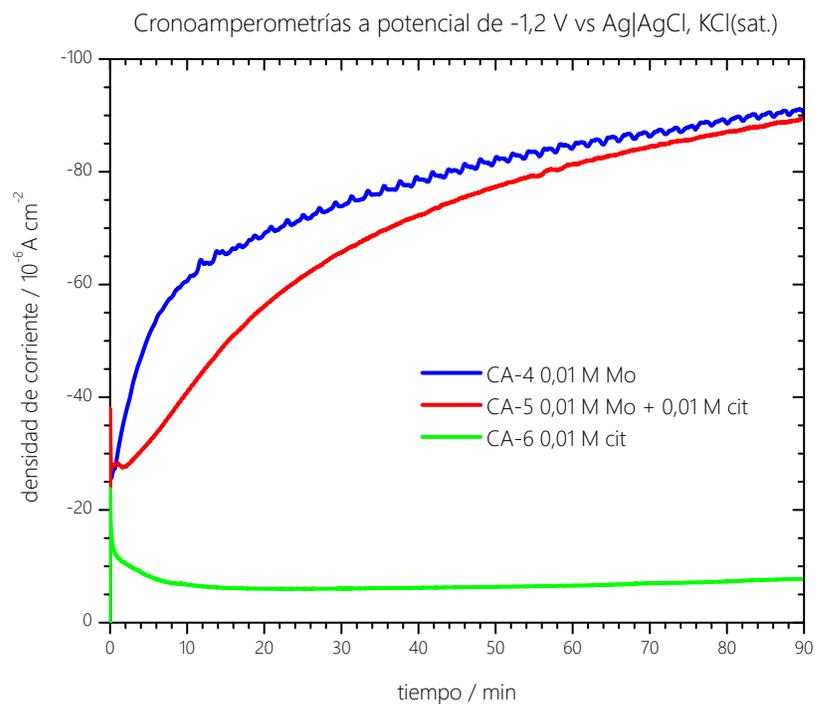
Este color café va perdiendo su intensidad lentamente con el paso de las horas. Dos posibles hipótesis son: que el depósito reacciona con el oxígeno del aire, oxidándose; o también que el depósito desorba agua, en el caso de que sea un óxido hidratado similar al de [Patil, 2006]. En el protocolo de [Baltrusaitis, 2015] ha sido reportado que los óxidos amorfos de molibdeno pierden agua y sugieren comparar los depósitos luego de haberlos almacenado por horas en una cámara desecante. Ambas hipótesis intentan explicar qué es lo que hace cambiar la coloración de los depósitos en el tiempo. Sin embargo, se carece de información experimental adicional como para poder dilucidar cuál es la verdadera razón.

En las cronoamperometrías realizadas sin molibdeno (CA-3 y CA-6), el sustrato aparentemente no cambia de color, lo que apoya la hipótesis de que el depósito café sea algún producto de reacción en la que participe una especie de molibdeno. Sin embargo, la existencia de co-

riente catódica en CA-3 y CA-6 corrobora que no toda la densidad de corriente registrada en las cronoamperometrías es asociable exclusivamente a la reducción de especies de molibdeno.



**Figura 5.13:** Transiente de densidad de corriente obtenido para electrolitos CC8, SC8 y CIT, a un potencial fijo de -1,1 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.).



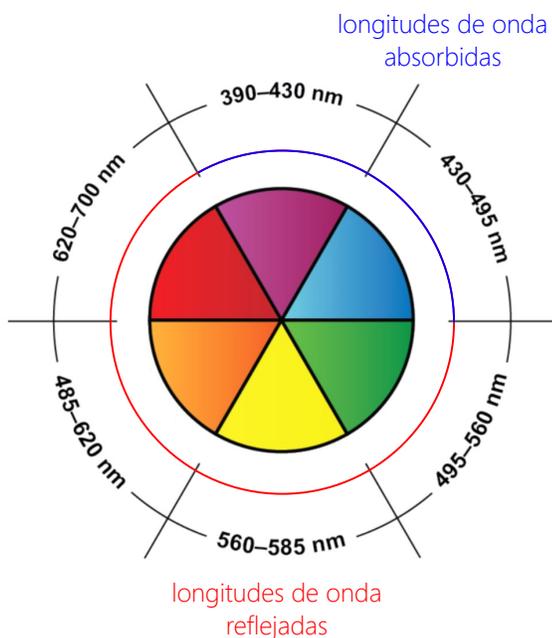
**Figura 5.14:** Transiente de densidad de corriente obtenido para electrolitos CC8, SC8 y CIT, a un potencial fijo de -1,2 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.).

**Tabla 5.4:** Estimación del grosor de los depósitos, provenientes de las electrodeposiciones de electrolitos con molibdeno, según la ley de Faraday.

Solución	Potencial /V vs Ag AgCl, KCl (sat.)	Área /cm <sup>2</sup>	Masa de óxido depositada /g	Espesor del depósito /10 <sup>-6</sup> m	
CA-1	SC8	-1,1	1,01	5,62 · 10 <sup>-5</sup>	8,64
CA-2	CC8	-1,1	1,01	5,79 · 10 <sup>-5</sup>	8,88
CA-4	SC8	-1,2	0,73	2,74 · 10 <sup>-4</sup>	5,80
CA-5	CC8	-1,2	0,78	2,23 · 10 <sup>-4</sup>	4,44

**Tabla 5.3:** Mediciones de potencial de circuito abierto y de pH durante algunas cronoamperometrías.

Experimento	$\Phi_{CA}$ /mV vs Ag AgCl, KCl (sat.)	pH inicial	pH final
CA-1	+75	8,0	7,0
CA-2	-189	8,0	7,8
CA-3	-50	8,0	8,0



**Figura 5.15:** Interpretación del color de los depósitos. En contorno azul se muestran las longitudes de onda absorbidas y en rojo las reflejadas [Algar *et al.*, 2016].

Respecto a la forma de los transientes de densidad de corriente en presencia de Mo, se tiene una corriente catódica que va disminuyendo en módulo en el tiempo a potencial -1,1 V,

mientras que va aumentando a potencial  $-1,2$  V. Esto contrasta con que el color café más intenso de los depósitos haya sido obtenido a  $-1,1$  V. Esto se puede interpretar como que, a  $-1,2$  V, la evolución de hidrógeno es responsable de un descenso de la eficiencia de corriente para la electrodeposición y ella es la que provoca que la corriente catódica vaya aumentando en el tiempo, enmascarando a la corriente asociada a especies de molibdeno.

El grosor de los depósitos enunciado en la Tabla 5.4 varía entre  $4$  y  $9$   $\mu\text{m}$  lo que es un orden de magnitud mayor que el de las películas obtenidas por Patil *et al.* (entre  $250$  y  $700$  nm) y Dukstiene *et al.* ( $130$  nm). Hay que tener en consideración que el proceso de electrodeposición no tiene una eficiencia de  $100\%$ , por lo que, debido a la forma en que se estimaron los grosores, los valores reales serán menores a los reportados. El grosor de la capa puede repercutir en la eficiencia fotoelectroquímica del electrodo, por motivos relacionados con lo mencionados en la Sección 2.4.3.3 e información de bibliografía [Bard *et al.*, 2002]: un depósito demasiado grueso conlleva que los portadores de carga deban atravesar una distancia mayor en el semiconductor antes de llegar al colector de carga. Como la luz sólo alcanza a penetrar hasta cierta distancia de la interfase, cualquier grosor adicional implicará una mayor probabilidad de que el portador de carga recombine y se pierda esta energía. Se sugiere fuertemente que los grosores de depósitos sean obtenidos a través de microscopía para reducir el error.

Según lo que se presenta en la Tabla 5.3, los electrolitos se acidifican tras la electrodeposición a  $-1,1$  V. El electrolito con citrato tiene una mejor capacidad amortiguadora en consecuencia con lo que se describe en la discusión de la Sección 5.2.5. Pese a lo anterior, cuesta encontrar una explicación racional a este descenso en el pH, ya que:

1. La reducción de  $\text{MoO}_4^{2-}$  por cualquiera de las semireacciones posibles (5.34, 5.35 ó 5.36) involucra consumo de protones.
2. Las semireacciones de oxidación que pueden ocurrir son muy limitadas, ya que al burbujear nitrógeno en la solución se desplazó al oxígeno (agente oxidante), y el molibdato está en el estado de oxidación más alto del Mo (+6). Es muy probable que los dadores de electrones al contraelectrodo sean moléculas de agua, con generación de protones, pero aún así, la reacción neta consumiría (los coeficientes estequiométricos de los protones empleados en cualquiera de las tres reducciones posibles del  $\text{MoO}_4^{2-}$  son mayores a los de los electrones, y la oxidación del agua genera 2 protones por cada 2 electrones donados).
3. El descenso de pH ocurre tanto en presencia como en ausencia de citrato.

La explicación más plausible encontrada es recordar que las soluciones de molibdato y citrato se acidifican con el transcurrir del tiempo, hecho que se discutió en la Sección 5.2.5, y este efecto contrarresta la alcalinización producto de la electrodeposición.

## 5.4. Caracterización de los depósitos producidos

Una vez fabricados los fotoelectrodos a distintas condiciones, fueron caracterizados: se calculó la energía de banda prohibida del SC, se registró la morfología del depósito, y se obtuvo su composición elemental.

### 5.4.1. Espectroscopía UV-visible

En la Figura 5.16 se muestra el espectro de emisión de tres tipos de electrodos según el electrolito utilizado para la electrodeposición: SC8 (SC11), CC8 (CC11) y CIT (CIT11). Todos los electrodos fueron obtenidos mediante el establecimiento de un potencial fijo en -1,1 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.) bajo las mismas condiciones que los depósitos que se mencionan en la Sección 5.3.2. La tendencia de ambos es a absorber la luz en el rango de longitud de onda menor a 480 nm, superando el valor de 0,1 UA). Esto se condice con la interpretación dada al color café de los depósitos en la Sección 5.3.2 (en particular en la Figura 5.15) y también con la propiedad de los semiconductores de absorber radiación con energía superior a su  $\tilde{E}_{bp}$  (y por ende desde una longitud de onda umbral hacia abajo).

No se debe omitir que existieron en algunos electrodos zonas con mayor coloración. Si bien el depósito parece ser homogéneo, existe la tendencia de que los bordes del electrodo tuvieran mayor coloración, lo que se explica por el hecho de que la carga se acumula en los bordes de los materiales conductores [Raymond A. Serway, 2013], y por otro lado (ya que el SnO<sub>2</sub>:F tiene propiedades semiconductoras más que conductoras), están más susceptibles a recibir molibdato desde la solución en comparación a zonas más centrales del electrodo.

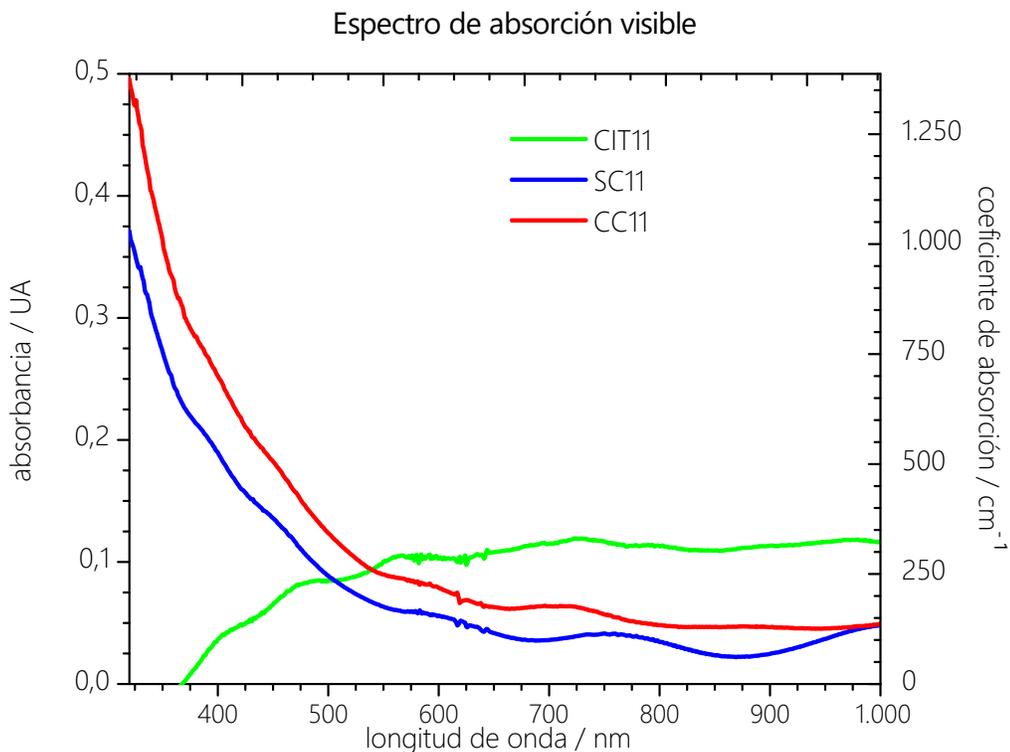
Con la estimación del grosor de los depósitos que se mostraron en la Tabla 5.4 las unidades de absorbancia pueden ser convertidas a coeficientes de absorción,  $\tilde{\alpha}$ , definido por la Ecuación 2.81, y de esta manera estandarizar la medición (como ambos grosores son casi idénticos, se añadió en el eje derecho de 5.16 el valor de  $\tilde{\alpha}$  calculado según el electrodo más espeso).

Con el conjunto de datos de  $\tilde{\alpha}(\lambda)$  se confeccionaron los gráficos de Tauc para estimar el valor de la energía de banda de forma óptica, para transiciones directas permitidas ( $(h\nu\tilde{\alpha})^2$  vs  $\tilde{E}$ ) e indirectas permitidas ( $(h\nu\tilde{\alpha})^{\frac{1}{2}}$  vs  $\tilde{E}$ ). Los resultados se muestran en 5.17 y 5.18. Se trazó la recta tangente a cada curva en el tramo en el que el comportamiento es línea, y se extrapoló este régimen lineal a la abscisa, lo que resulta en una estimación de  $\tilde{E}_{bp}$ .

En ambos sistemas, con y sin citrato, se obtuvieron energías similares: 3,4 eV para transiciones directas permitidas, y 1,6 eV para indirectas permitidas. Esto implica que el material absorbe luz de longitud de onda inferior a 366 nm para transiciones del primer tipo, y bajo 775 nm para las del segundo tipo. Cabe destacar que las transiciones de mayor importancia (por ser las que ocurren con mayor probabilidad [Krol y Gratzel, 2012]) son las de tipo directa

permitida.

Los valores obtenidos son mayores a los obtenidos por Patil *et al.* (2,83 eV) y Dukstiene *et al.* (2,38 a 2,53 eV) en transiciones directas permitidas, lo que implica que estos electrodos utilicen una porción del espectro solar más energética pero menos abundante (de menor irradiancia espectral). Sin embargo, se cree que el grosor puede influir en el valor de  $\tilde{E}_{bp}$  por lo que se propone continuar con mediciones de desempeño pero a tiempos de electrodeposición menores.

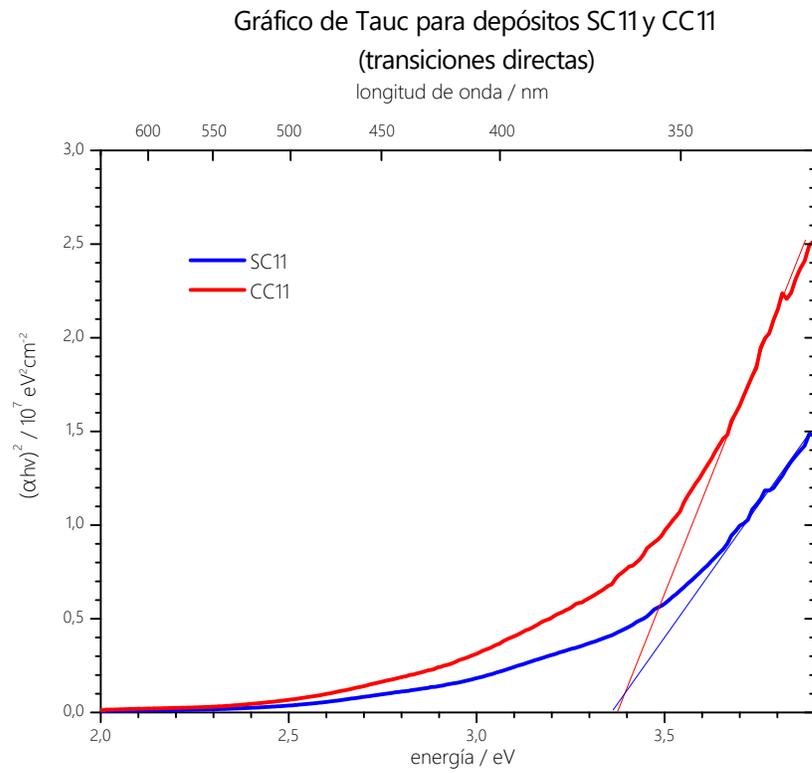


**Figura 5.16:** Espectro de absorción en rango visible de los depósitos obtenidos a -1,1 V vs Ag/AgCl.

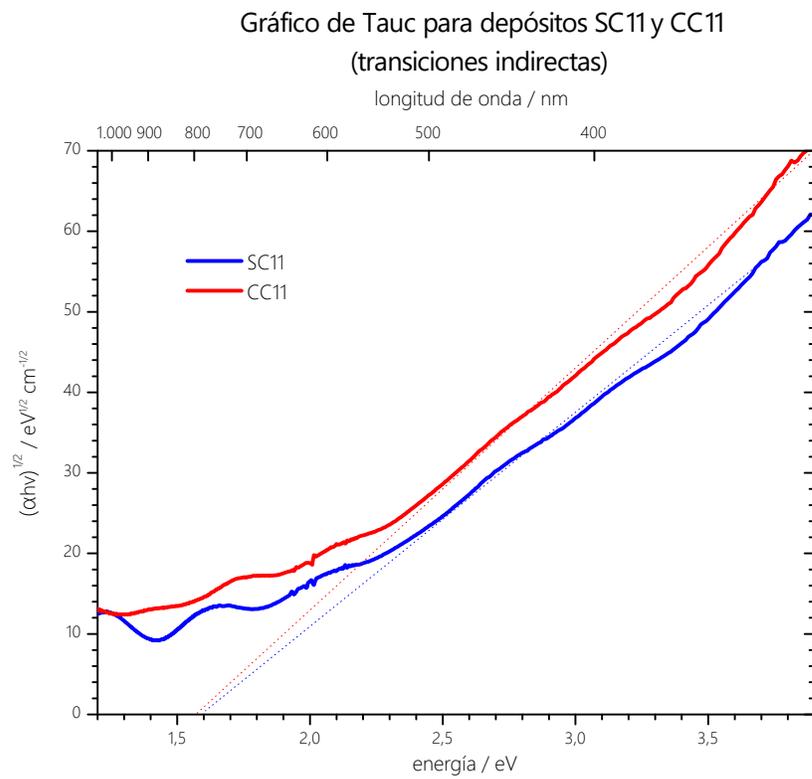
#### 5.4.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros globales obtenidos al analizar los electrodos electrodepositados a un potencial de -1,1 V vs Ag|AgCl, KCl(sat.) por 90 minutos con soluciones CC8 y SC8 (con y sin citrato), rotulados como SC11 y CC11 respectivamente, pueden encontrar en el Anexo F. Para facilitar la comprensión, se entrega sólo una tabla resumen con las señales obtenidas de distintos elementos y un patrón de referencia obtenido de bibliografía en la Tabla 5.5.

En el análisis se identificó la presencia de los siguientes elementos: carbono, oxígeno, molibdeno, estaño, plata, silicio y azufre.



**Figura 5.17:** Diagrama de Tauc para transiciones directas.



**Figura 5.18:** Diagrama de Tauc para transiciones indirectas.

Las señales de estaño son muy débiles en intensidad, debido a la formación de depósito sobre el sustrato, el cual es el que recibe la mayor cantidad de los rayos X, en desmedro de lo recibido por el SnO<sub>2</sub>:F.

Las señales de Ag son esperables por el uso de pintura de plata para realizar contacto con la tierra al analizar la muestra, como también para la confección misma del electrodo.

Al analizar las señales de carbono en cada caso, se tiene una mayor intensidad de esta señal en el ambiente con citrato. Llama particularmente la atención el hecho de que los conteos de electrones provenientes de carbonos enlazados a oxígeno sea mayor en CC11, lo que se puede explicar por la presencia de citrato intercalado en el depósito de óxido de molibdeno: es altamente probable que algunos pocos citrato-molibdatos hayan llegado al sustrato y se hayan reducido sin desprenderse el ligando del Mo, como también moléculas de citrato que hayan quedado atrapadas y no hayan tenido la posibilidad de salir. Sin embargo, esto no tuvo efecto notorio en cambios en el valor de  $\tilde{E}_{bp}$  obtenido.

En el caso de los espectros de oxígeno, se tienen dos picos solapados, el de menor energía se atribuye a oxígeno con estado de oxidación -2 proveniente de los óxidos de estaño y molibdeno. El pico de más energía se asocia con oxígeno de moléculas de agua adsorbidas en el depósito.

A partir de la Tabla 5.5 se desprende que:

1. La señal de molibdeno es de mayor intensidad cuando no hay citrato que cuando sí lo hay. Esto se explica producto del decrecimiento de la eficiencia de corriente de la reducción de molibdato en CC.
2. La señal de carbono es menor en SC por la ausencia de ligandos (o especies reducidas del citrato) depositándose en la superficie.
3. La razón molibdeno/oxígeno es mucho mayor en SC que en CC, lo que en parte se explica por el aporte de oxígeno de Hcit<sup>3-</sup>.
4. La señal de estaño es igual de débil en ambos casos, lo que implica que en ambos casos hay una película cubriendo el sustrato original en casi toda el área de electrodo.

Finalmente, en lo que respecta a la electrodeposición de molibdeno, en las Figuras 5.19 y 5.20 se presenta la descomposición de las señales entre 225 y 240 eV. La posición del doblete Mo3d (con picos en 231,2 y 234,4 eV) es 0,2 eV mayor en CC11 que en SC11 (231,4 y 234,6 eV). Según los valores reportados por *Baltrusaitis et al.* [Baltrusaitis, 2015] en la Tabla F.1, el doblete Mo3d disminuye su energía de ligadura según el número de oxidación del Mo (+4, +5 ó +6), presentando variación de hasta 2,3 eV (entre 233 y 235,7 eV para Mo3d<sub>3/2</sub> y entre 230 y 233 eV para Mo3d<sub>5/2</sub>). Por ende, se puede decir que el Mo de CC11 está más oxidado que el de SC11. Como una aproximación, al interpolar los valores de energía los dobletes de SC y CC en los valores referenciales de F.1, arrojarían que el EDO promedio en SC es cercano a +5, mientras que para CC se sitúa entre +5 y +6.

**Tabla 5.5:** Resumen de resultados de análisis XPS.

pico	SC11		CC11		energía /eV	Referencia muestra		
	energía /eV	cps /10 <sup>4</sup>	energía /eV	cps /10 <sup>4</sup>				
<b>C</b>	<b>1s</b>	284,8	1,7	284,8	2,1	284,8	C-C	[RSC, 2011]
<b>C</b>	<b>1s</b>	286,2	1,4	286,3	2,3	286,3	C-O	[Briggs, 1993]
<b>O</b>	<b>1s</b>	531,0	3,7	531,1	1,4	531,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Moulder, 1992]
<b>O</b>	<b>1s</b>	533,0	4,2	533,2	2,5	533,5	H <sub>2</sub> O	[Haija, 2006]
<b>Mo</b>	<b>3d<sub>5/2</sub></b>	231,2	1,7	231,4	4,2	232,7	MoO <sub>3</sub>	[Moulder, 1992]
<b>Mo</b>	<b>3d<sub>3/2</sub></b>	234,4	1,35	234,6	0,4	234,9	MoO <sub>3</sub>	[Moulder, 1992]

### 5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran las micrografías obtenidas en microscopio electrónico de barrido. Se utilizaron dos magnificaciones: a 800x y a 24.000x para comparar las morfologías de los depósitos entre sí como también con el sustrato inicial (se muestra en las Figuras 5.7a y 5.7b).

El SnO<sub>2</sub>:F visto a 25.000x y a 50.000x posee una estructura granular, con granos de largo cercano a los 400 nm. Al ser un material que posee conducción eléctrica a temperatura ambiente, la resolución obtenida permite ver con detalle la superficie. Esta misma tendencia ocurre al observar las muestras blanco (productos de electrodeposición fabricados de igual manera que SC11 y CC11 pero sin molibdeno en el electrolito) CIT11 (Figura 5.9e) y CIT12 (Figura 5.9f). En estas micrografías no se aprecian cambios en la morfología del sustrato debido al establecimiento de un potencial catódico durante los 90 minutos de cada experimento. En las muestras SC y CC se aprecia la formación de una película homogénea y lisa de depósito (salvo algunas pocas rugosidades) en la vista de 800x la cual, al magnificarse se nota como un recubrimiento translúcido delgado sobre los granos de SnO<sub>2</sub>:F. Al ser una película con baja conductividad, la resolución disminuye mientras más grueso es el depósito. En las cuatro muestras que contienen molibdeno se aprecia este descenso en la nitidez, aunque éste es notoriamente más evidente en el caso SC11. El recubrimiento en este caso (5.9b) presenta grietas, las cuales pueden haberse provocado por la pérdida de agua del óxido hidratado.

**Tabla 5.6:** Composición porcentual del total de conteos registrados según elemento de proveniencia.

Señal	SC11 / % del total	CC11 / % del total
<b>C1s</b>	57	71
<b>O1s</b>	37	27
<b>Mo3d</b>	6	2

### XPS SC11: Molibdeno

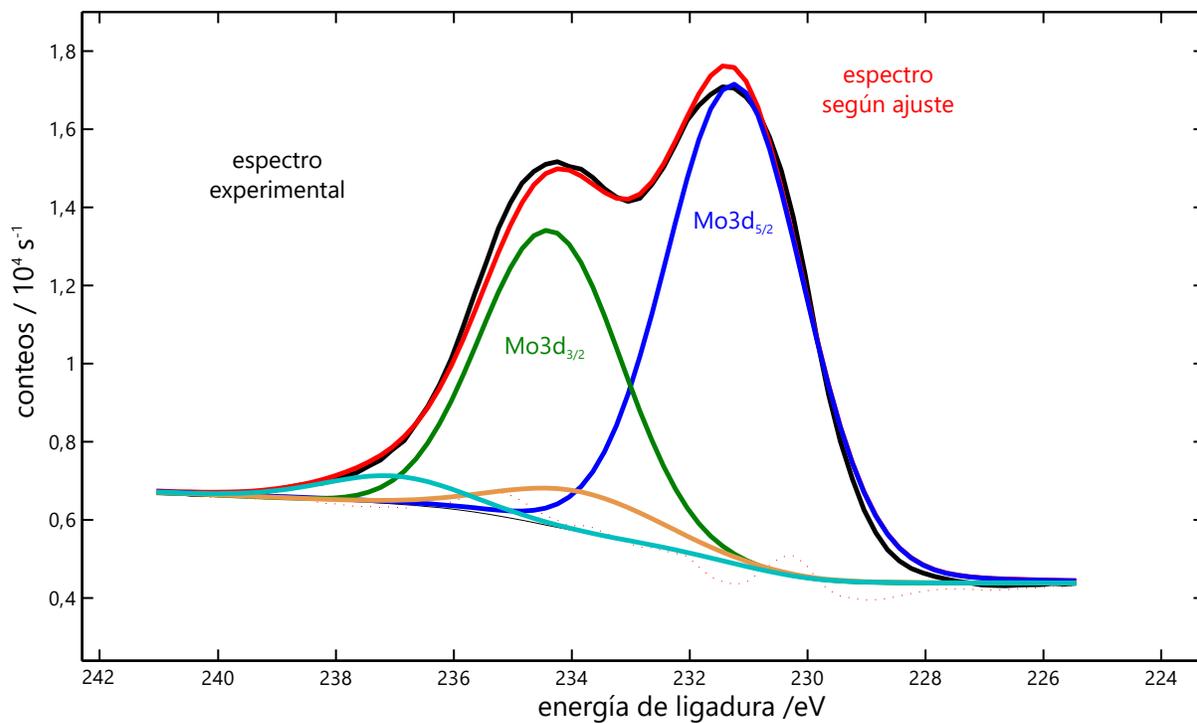


Figura 5.19: Espectro XPS zona del doblete 3d de molibdeno para SC11.

### XPS CC11: Molibdeno

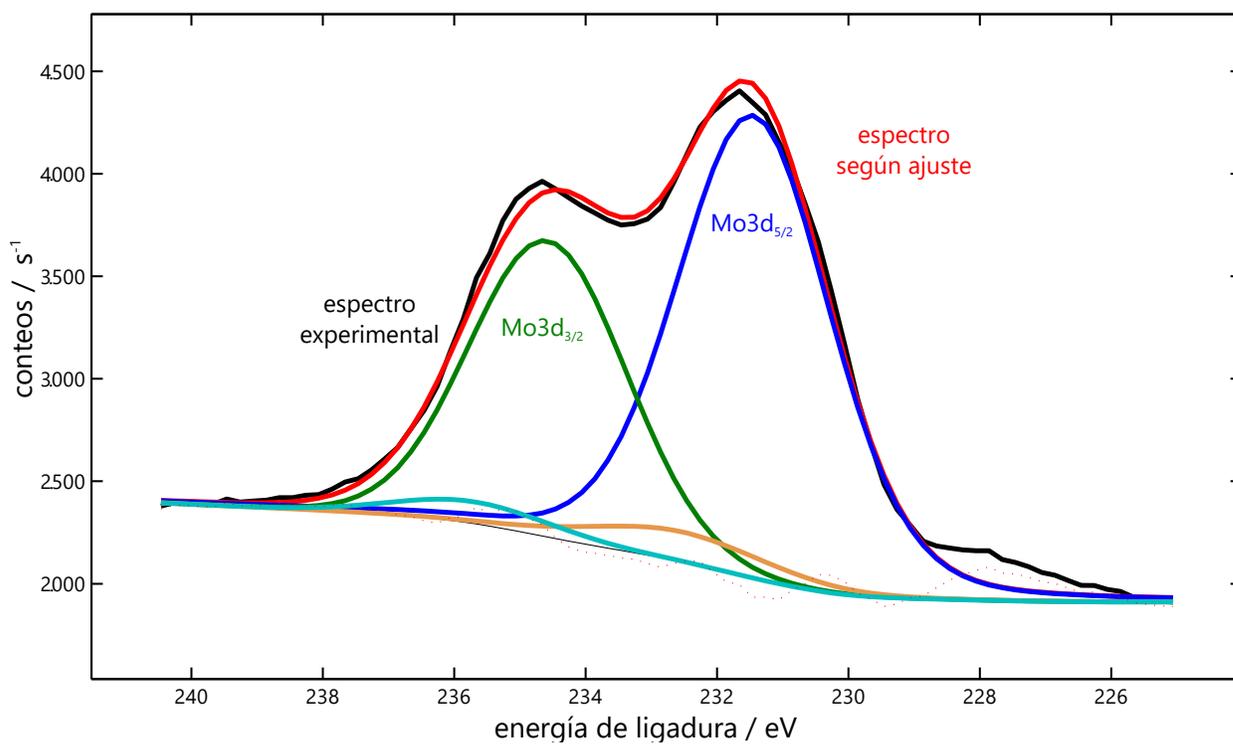
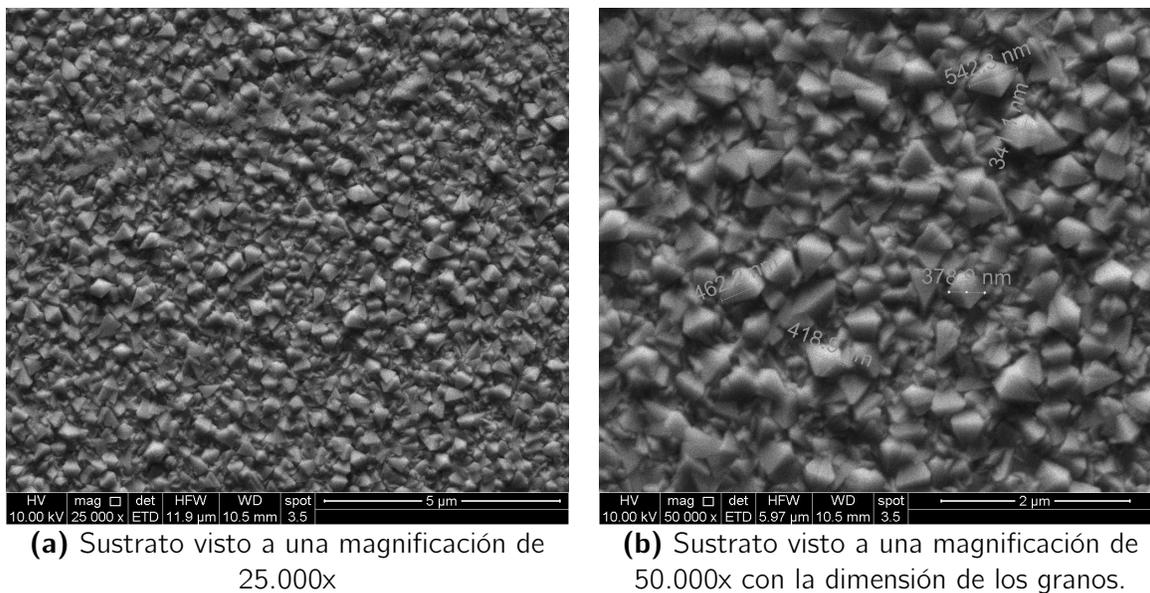


Figura 5.20: Espectro XPS zona del doblete 3d de molibdeno para CC11.

**Tabla 5.7:** FTO antes de la electrodeposición.



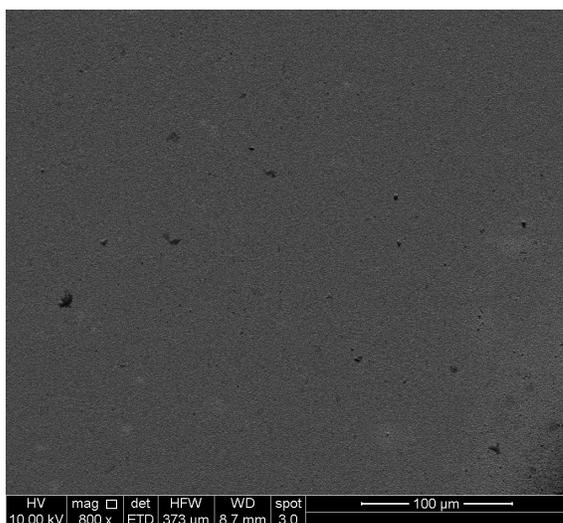
#### 5.4.4. Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

En la Tabla 5.10 se resume los resultados de composición elemental de depósitos formados usando distintos electrolitos con y sin citrato a -1,1 V y -1,2 V.

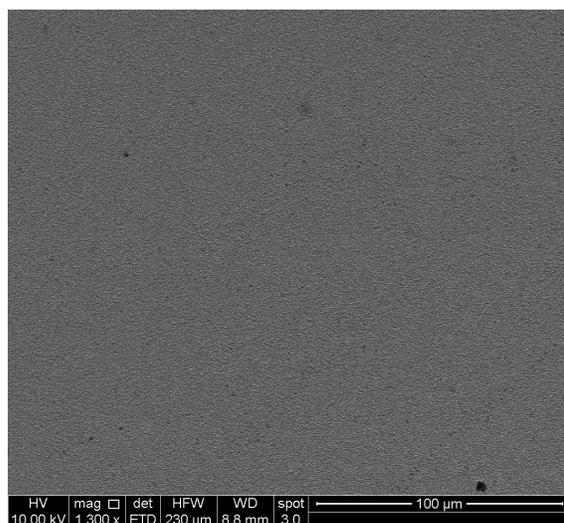
Los resultados de EDS arrojan una composición con poca variación en las distintas condiciones, salvo CC12, la cual muestra un aumento anormal en el contenido de flúor y antimonio. Hay que destacar el hecho de que en todas las muestras se realizó el análisis en las mismas zonas de las muestras que se muestran en las micrografías a magnificación de 800x en la Figura 5.7a. Las mencionadas zonas fotografiadas estaban situadas en el centro de cada depósito para poder ser comparables entre sí, debido a que la composición varía según la cercanía a los bordes del sustrato con la resina debido a motivos discutidos previamente en la Sección 5.4.1 (distinta densidad de corriente en distintos puntos del electrodo influyen en el grosor del depósito formado). Las tendencias son las siguientes:

1. Molibdeno: los depósitos contienen entre un 2,5 y un 6,5% de Mo, siendo SC11 el que tiene mayor contenido del metal. Esto se condice con la mayor coloración café que presenta este depósito con respecto a los obtenidos en los otros experimentos, tanto a simple vista como en las micrografías obtenidas a través de MEB. Luego siguen SC12, CC11 y por último CC12. Los blancos no sobrepasan el 0,2%, lo que se puede atribuir a contaminación en la manipulación de las muestras.
2. Carbono: su contenido es más variable y oscila entre el 5 y el 15%. Pese a que no se puede cuantificar en la muestra CC12, no se obtuvo la tendencia esperada de tener un mayor porcentaje de C en los electrodos fabricados en electrolito con citrato, lo que es contrario a lo que arrojó el análisis XPS.

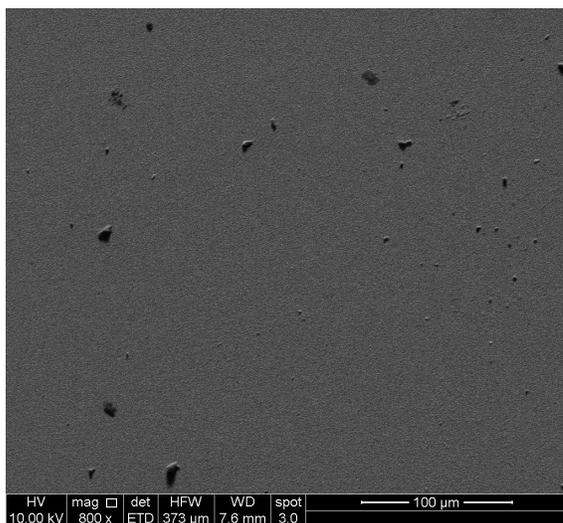
**Tabla 5.8:** Fotografías de los depósitos tomadas con SEM a magnificaciones de 800x ó 1.300x.



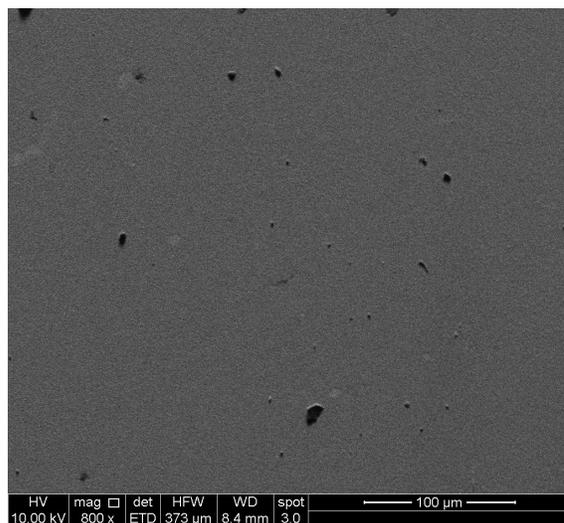
**(a)** CC11



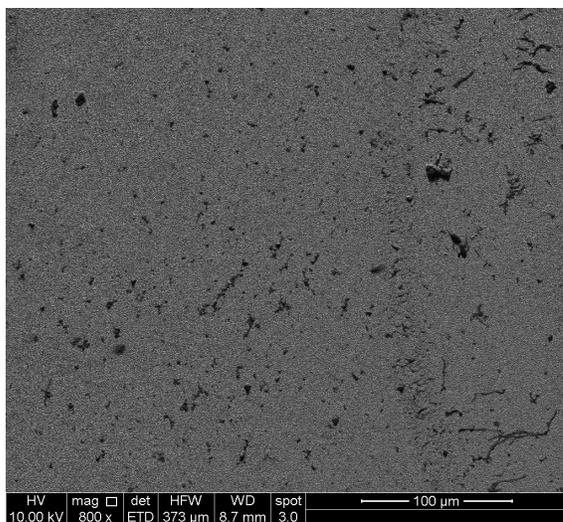
**(b)** SC11



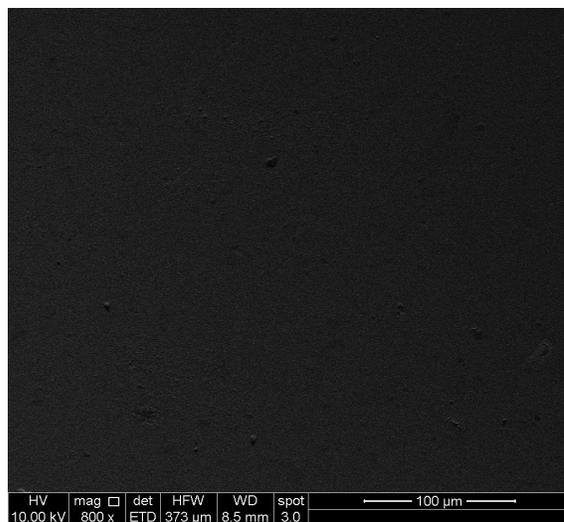
**(c)** CC12



**(d)** SC12

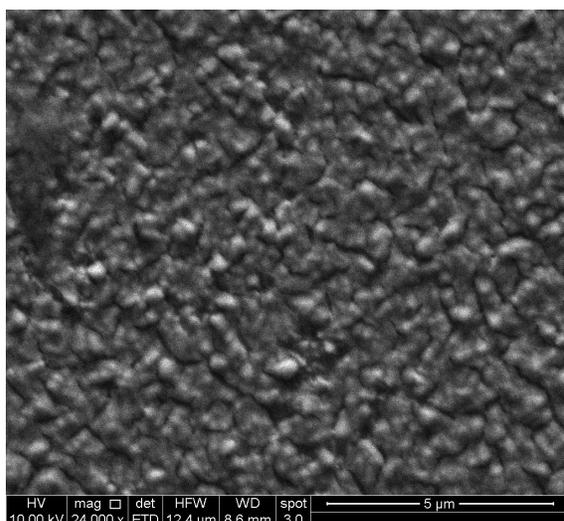


**(e)** CIT11

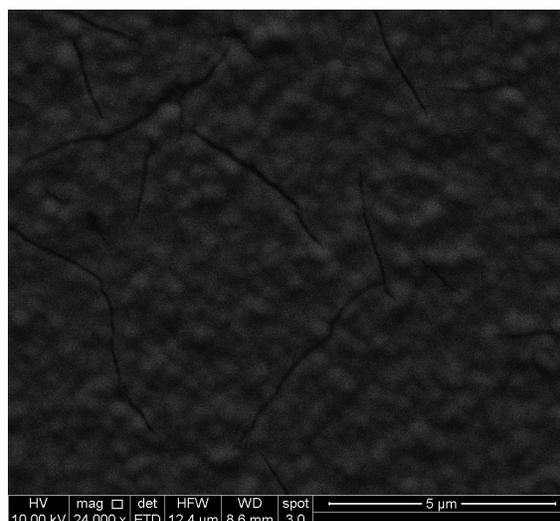


**(f)** CIT12

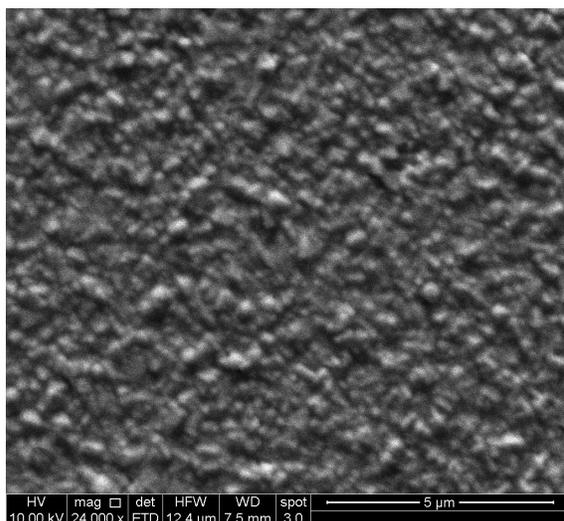
**Tabla 5.9:** Fotografías de los depósitos tomadas con SEM a magnificaciones de 20.000x ó 24.000x.



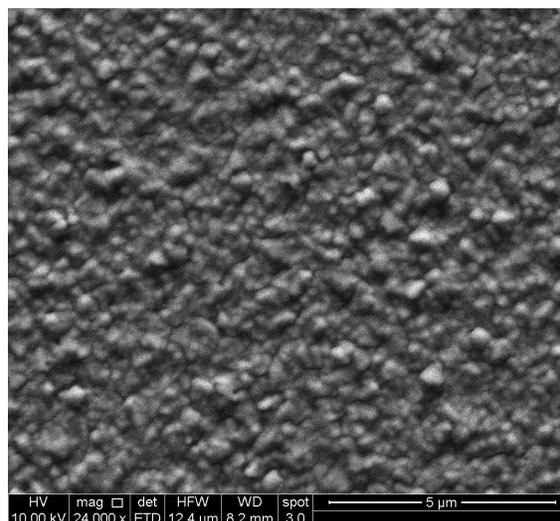
**(a)** CC11



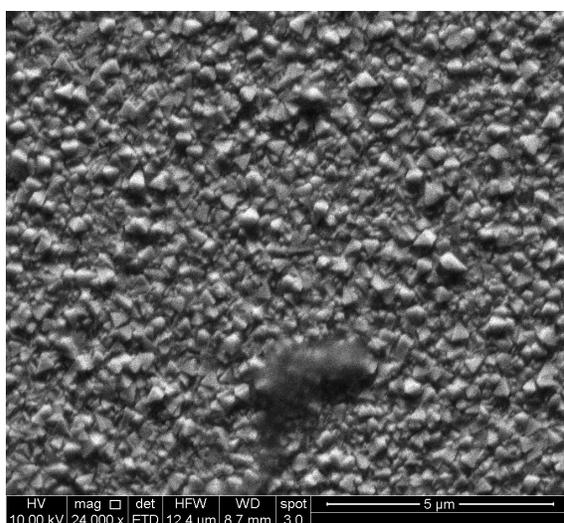
**(b)** SC11



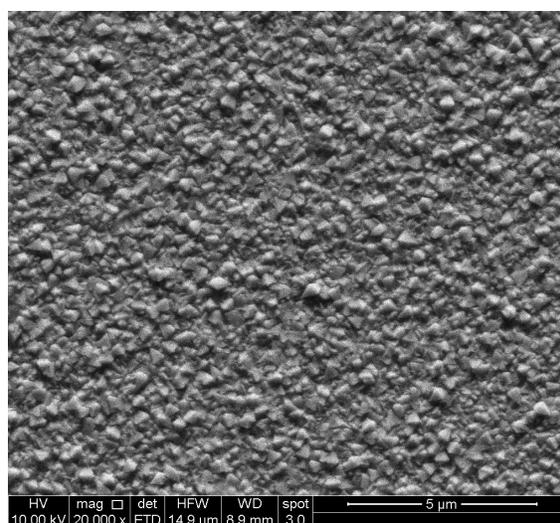
**(c)** CC12



**(d)** SC12



**(e)** CIT11



**(f)** CIT12

3. Oxígeno: fluctúa entre el 31 y el 35 % (excluyendo a CC12), lo cual es similar al contenido del SnO<sub>2</sub>:F. Esto se explica porque el análisis de composición elemental de XPS detecta señales provenientes de profundidades mayores que el grosor del depósito, y por eso detecta también el oxígeno del sustrato.
4. Flúor: Este elemento posee una abundancia porcentual mayor al error (desviación estándar reportada en la Tabla 5.10) asociado a la medición del instrumento, sin embargo la tendencia es cercana al 0,1 %. Esto se explica porque es un dopante aplicado en muy baja cantidad, como también porque su pico se solapa con la señal del oxígeno, la cual es mucho mayor y más ancha.
5. Antimonio: El equipo detectó señales de antimonio en todas las muestras de manera automática y con composición cercana a 1,2 %. Las señales son intensas probablemente debido al solapamiento de la señal de Sb con la de Sn.
6. Estaño: Como el análisis es a mayor profundidad que el XPS, se obtienen valores entre el 44 y el 56 % (Excluyendo a CC12). La muestra CC12 tiene una cantidad excesiva de Sb y una baja cantidad de Sn lo que muy probablemente se debe a un fuerte solapamiento de los picos de Sn y Sb (notar que si se sumasen el 37,12 % con el 12,46 % se obtiene el mismo valor de Sn que las otras muestras: 49 %). En las otras muestras destaca la correlación de que a mayor cantidad de molibdeno, menor es la cantidad de estaño, lo cual es esperable.
7. Sodio: Este elemento está presente en abundancia en la solución debido a que es el ion responsable de que la solución sea eléctricamente neutra (como se vio al hacer el balance de carga). Pese a que no es reducible a los potenciales aplicados (el potencial estándar de la semireacción  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$  es igual a -2,71 V vs EHE [Shriver *et al.*, 2014]), está presente en las muestras, aunque en una fracción másica inferior al 1,1 %.
8. Silicio: El vidrio contiene sílice, SiO<sub>2</sub>, lo que explica su débil señal (menor al 3,2 %) pues está bajo el depósito y bajo el óxido de estaño.

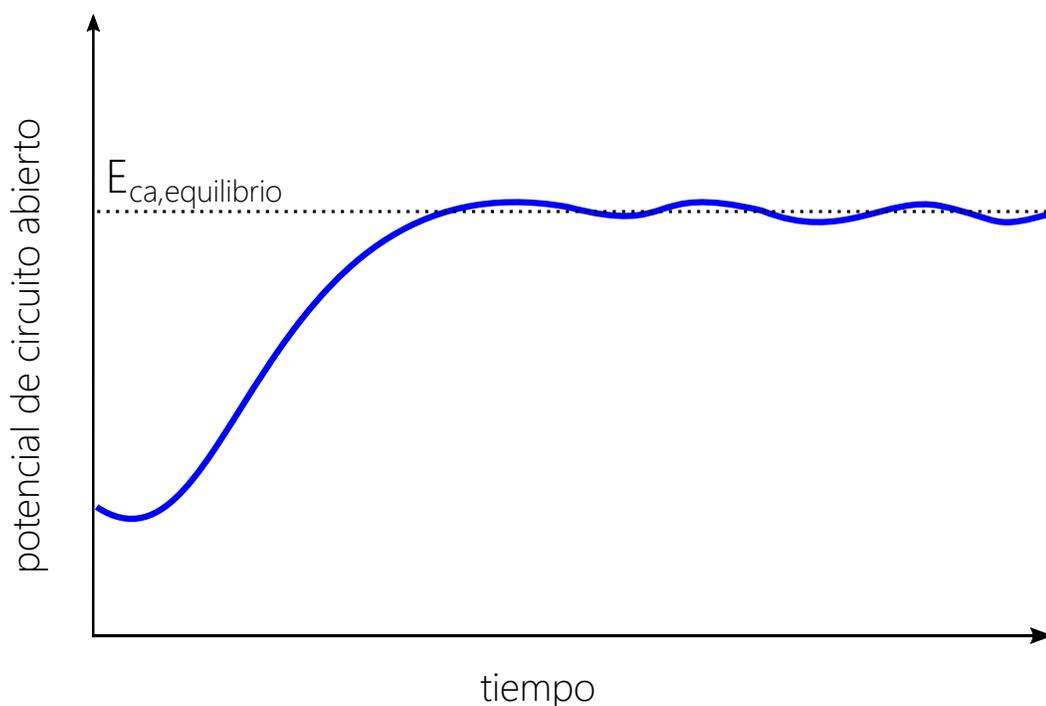
**Tabla 5.10:** Composición elemental de los distintos fotoánodos.

Elemento		C	O	F	Na	Si	Mo	Sn	Sb	Total
<b>CC11</b>	% en peso	5,82	35,77	0,13	1,1	2,68	3,73	49,38	1,38	100
	% $\sigma$	0,32	0,4	0,22	0,07	0,05	0,15	0,38	0,21	
<b>SC11</b>	% en peso	14,96	31,2	0,02	0,22	1,64	6,62	44,07	1,28	100
	% $\sigma$	0,39	0,43	0,2	0,06	0,05	0,18	0,38	0,22	
<b>CC12</b>	% en peso	0	17,25	28,13	1,04	1,49	2,51	37,12	12,46	100
	% $\sigma$	0	1,02	0,8	0,15	0,08	0,19	0,72	0,59	
<b>SC12</b>	% en peso	4,69	37,99	0,14	0,55	2,59	4,66	48,35	1,03	100
	% $\sigma$	0,34	0,41	0,23	0,07	0,05	0,16	0,39	0,2	
<b>CIT11</b>	% en peso	10,18	35,73	0,06	0,25	2,95	0,23	49,43	1,15	100
	% $\sigma$	0,31	0,39	0,21	0,06	0,05	0,1	0,37	0,19	
<b>CIT12</b>	% en peso	4,47	35,9	0	0,45	3,12	0,17	54,63	1,26	100
	% $\sigma$	0,32	0,44	0	0,07	0,06	0,12	0,44	0,23	
<b>SnO<sub>2</sub>:F</b>	% en peso	3,7	35,13	0	0,01	3,52	0,09	55,92	1,62	100
	% $\sigma$	0,35	0,51	0	0,08	0,07	0,15	0,51	0,27	

## 5.5. Mediciones fotoelectroquímicas

### 5.5.1. Mediciones de potencial de circuito abierto en luz y oscuridad

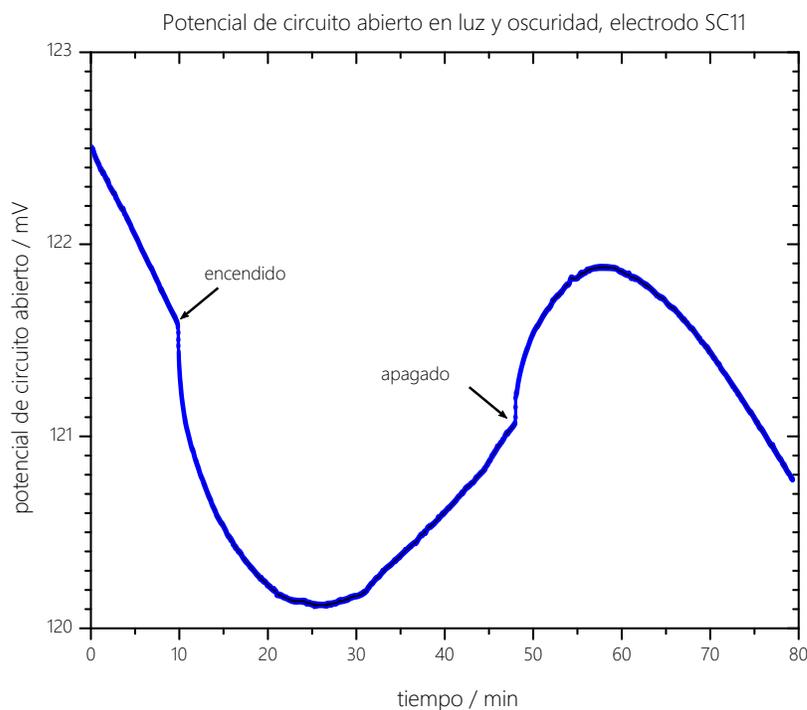
En los gráficos 5.22, 5.23 y 5.24 se muestran las mediciones de PCA para tres electrodos: uno SC11, otro CC11 y uno de control (sustrato solo sin depósito de molibdeno), en ese orden. Las tres mediciones empiezan con oscuridad, y en cada figura aparece el momento en el que la luz se enciende y se vuelve a apagar. En el caso de los electrodos con depósito se ve el mismo comportamiento: apenas se enciende la luz, el PCA empieza a hacerse más negativo. Cabe destacar que el transiente del PCA en el tiempo es largo, del orden de horas, y la respuesta es similar a un sistema de segundo orden con subamortiguamiento [Ogunnaike y Ray, 1994]. La forma de la curva transiente se muestra cualitativamente en la Figura 5.21. El sistema oscila alrededor de su valor de equilibrio incluso cuando han transcurrido dos horas. El problema de lo anterior es que, el fotovoltaje generado es tan pequeño que es menor que la amplitud de las oscilaciones dentro del rango de dos horas. Al ser graficada la curva de PCA en el tiempo aumentada para notar el fotovoltaje, fue imposible llegar una curva de pendiente nula en oscuridad justo antes de encender la luz. Pese a lo anterior se nota un quiebre en la tendencia de las curvas tanto en SC11 como en CC1 al encender y apagar la luz.



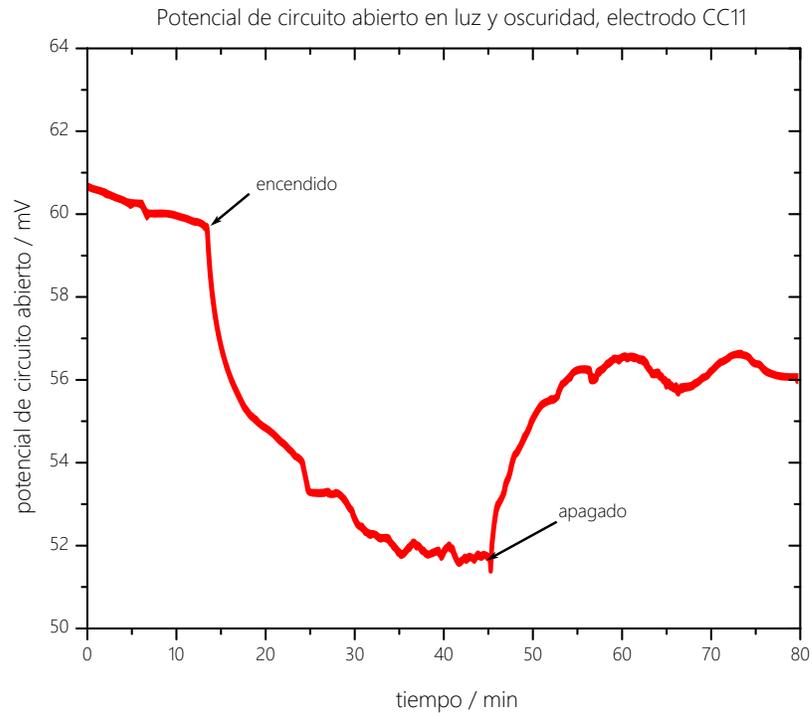
**Figura 5.21:** Curva típica del transiente del PCA en el tiempo de los electrodos fabricados.

En el caso sin citrato la variación máxima del PCA fue de 1,4 mV, mientras que con citrato fue de 8,4 mV. Apenas se apaga la luz en los dos casos se tiene que el potencial se comienza a hacer más positivo. El comportamiento anterior no ocurre en el sustrato puro, lo que permite concluir que existe un fotovoltaje generado por la influencia de la luz en el depósito con molibdeno.

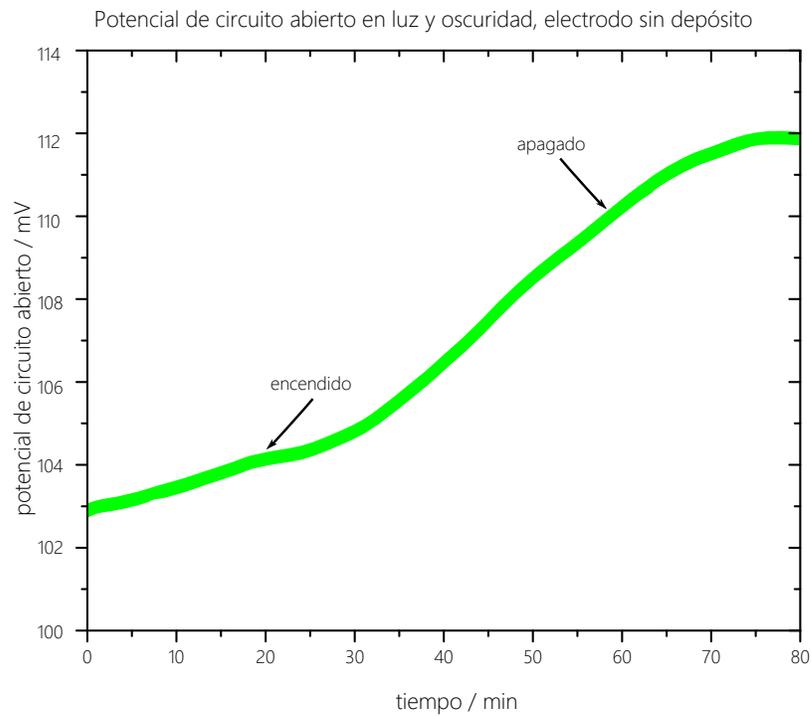
No hay que omitir el hecho de que sorprende lo bajo del valor, si se compara en orden de magnitud con los resultados publicados por [Patil, 2006] o [Dukštie, 2011], cuyas variaciones son de centenas de milivoltios. Se sospecha que el grosor del depósito es el responsable de esto, ya que es un orden de magnitud más grande que el reportado por dichos autores. Según se discutió previamente en la Sección 5.3.2, el grosor influye negativamente en la producción de un fotovoltaje debido a que provoca una mayor tasa de recombinación de los portadores de carga. Se sugiere realizar electrodeposiciones en intervalos de tiempo menores a 90 minutos, de manera tal que se obtenga un depósito del orden de magnitud de cientos de nanómetros. El problema del grosor se condice con que el depósito con molibdeno y citrato sea más fotoactivo, ya que es más delgado que el sin citrato.



**Figura 5.22:** Medición de PCA para un electrodo SC11 en condiciones inicialmente de oscuridad, luego luz, y nuevamente oscuridad.



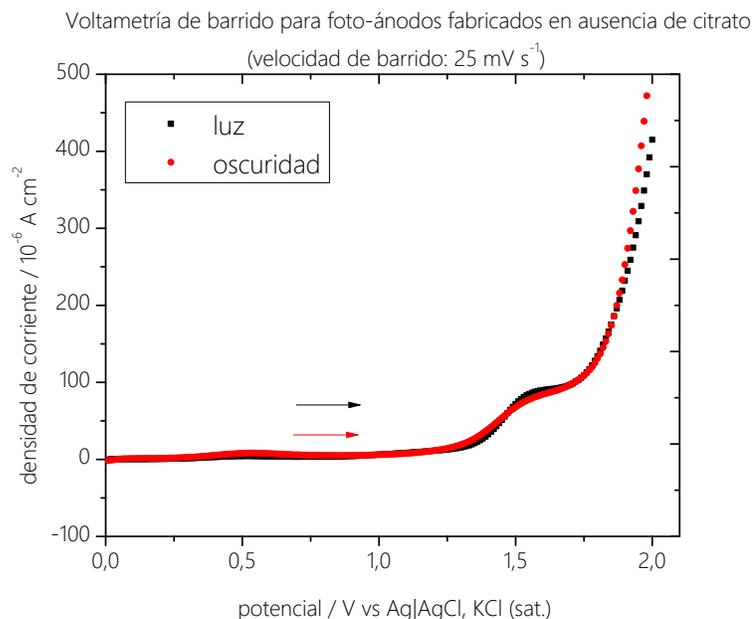
**Figura 5.23:** Medición de PCA para un electrodo CC11 en condiciones inicialmente de oscuridad, luego luz, y nuevamente oscuridad.



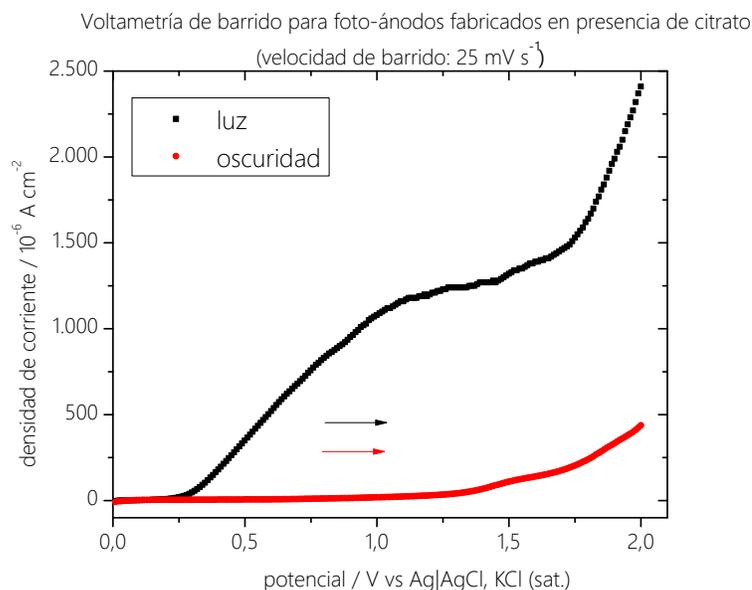
**Figura 5.24:** Medición de PCA para sustrato sin depósito en condiciones inicialmente de oscuridad, luego luz, y nuevamente oscuridad.

## 5.5.2. Voltametrías de barrido lineal en luz y oscuridad

Las cuatro curvas de las voltametrías de barrido lineal fueron realizadas según las condiciones de la Tabla 4.7. En la Figura 5.25 se muestran las dos curvas asociadas a electrodos fabricados a partir de electrolito sin citrato (abreviados como SC), mientras que en la Figura 5.26 se muestran las dos curvas asociadas a electrodos fabricados a partir de electrolito con citrato (abreviados como CC).



**Figura 5.25:** Voltametría de barrido lineal en luz y oscuridad para electrodos fabricados con electrolito sin citrato.



**Figura 5.26:** Voltametría de barrido lineal en luz y oscuridad para electrodos fabricados con electrolito con citrato.

De las cuatro curvas, sólo las curvas obtenidas para el fotoánodo CC son las curvas de un fotoánodo capaz de conducir la OER. Esto debido a que la curva muestra la existencia de corriente anódica desde los 0,25 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.), y existe sólo en presencia de luz, mientras que en oscuridad no existe la misma cantidad de corriente anódica sino hasta pasado el potencial de Nernst de la oxidación del agua a pH 2,0 que es de 0,92 V vs Ag|AgCl, KCl (sat.) según el diagrama de Pourbaix de la Figura 5.1.

El tipo de curva obtenido en oscuridad para los electrodos CC y SC, como también en luz para el electrodo SC son propios de un material semiconductor no fotoactivo. La existencia de corriente en estas tres curvas sucede a un valor de potencial mayor que  $E_{O_2/H_2O}$  y corresponde a evolución de oxígeno. Este fenómeno ocurre ya que producto de un sobrepotencial muy alto, la energía de la barrera de Schottky de la interfase metal/semiconductor (diferencia entre el potencial en el seno del semiconductor y la banda de conducción en dicha interfase [Neamen, 2003]) es superada, comportándose éste electrodo igual que un conductor [Chen *et al.*, 2013], permitiendo así transferir electrones provenientes de moléculas de agua hacia el contraelectrodo.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se logró confeccionar un compendio de información termodinámica para el sistema molibdeno/citrato/agua y con éste construir un diagrama de Pourbaix y un modelo de especiación (concentración en función del pH) para soluciones  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  de molibdeno y  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  equimolar de molibdeno y citrato. A partir de él se decidió que el pH más adecuado para realizar la electrodeposición de óxidos de molibdeno en dichas soluciones sobre  $\text{SnO}_2:\text{F}$  es 8,0 pues se favorece la presencia del ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  en el medio acuoso y debido también a la solubilidad que tienen las especies de molibdeno (las cuales pueden precipitar como  $\text{MoO}_3$ ).

El manejo de las soluciones con citrato resultó mucho más práctico que el con las soluciones sin citrato, debido a que las primeras solubilizan más rápidamente el óxido de molibdeno y poseen mejor capacidad amortiguadora de cambios de pH.

El potencial de reducción del molibdato debe ser próximo a  $-1,1 \text{ V vs Ag|AgCl, KCl (sat.)}$ . No obstante, se detectó un pico de reducción del citrato próximo a  $-1,2 \text{ V vs Ag|AgCl, KCl (sat.)}$ .

Mediante cronoamperometrías se obtuvieron depósitos transparentes de color café, los que presentaron decoloración al paso de las horas.

Se obtuvieron valores de energía de banda prohibida de  $3,4 \text{ eV}$  para transiciones directas permitidas y  $1,6 \text{ eV}$  para indirectas permitidas, en electrodos electrodepositados a potencial de  $-1,1 \text{ V vs Ag|AgCl, KCl (sat.)}$ . Los depósitos generados en ausencia de citrato tienen mayor grosor y mayor contenido de Mo a un mismo tiempo de electrodeposición.

Se permitió corroborar que el material fabricado es un material semiconductor tipo n. Sin embargo, el fotovoltaje generado es casi cincuenta veces menor al reportado por estudios similares. En experimentos de voltametrías de barrido lineal, se registra una mayor corriente anódica en fotoánodos, electrodepositados en presencia de citrato, al ser iluminados con luz

UV respecto a la generada en la misma prueba en oscuridad.

Se sugiere continuar con los experimentos pero con depósitos más delgados y con luz de mayor potencia, en los cuales es probable que se obtengan respuestas más prominentes.

Para concluir, se puede aseverar el efecto del ion citrato en el electrolito de electrodeposición, es beneficioso para la electrodeposición, ya que estabiliza el pH del medio sin inhibir las propiedades fotoelectroquímicas de los depósitos formados. Sin embargo, la presencia del ligante disminuye la eficiencia de corriente del proceso de electrodeposición.

# Bibliografía

- [AAA Molybdenum, 2016] AAA Molybdenum (2016). Molybdenum dioxide. <http://www.aaamolybdenum.com/mo/molybdenum-dioxide/> [Último acceso: 02/12/16].
- [Algar *et al.*, 2016] Algar, W. R., De Jong, C. A. G., Maxwell, E. J., y Atkins, C. G. (2016). Demonstration of the Spectrophotometric Complementary Color Wheel Using LEDs and Indicator Dyes. *Journal of Chemical Education*, 93(1):162–165. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00665>.
- [American Society for Testing and Materials (ASTM) , 2016] American Society for Testing and Materials (ASTM) (2016). Terrestrial reference spectra for photovoltaic performance evaluation. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> [Último acceso: 28/11/16].
- [Apelblat, 2014] Apelblat, A. (2014). *Citric Acid*. Springer International Publishing, Suiza.
- [Arjan Berger, 2016] Arjan Berger, Laboratoire des Solides Irradiés Ecole Polytechnique, P. F. (2016). Optical properties of SnO<sub>2</sub>. <http://etsf.polytechnique.fr/sites/default/files/users/francesco/sno2.pdf> [Último acceso: 28/11/16].
- [Atkins y de Paula, 2010] Atkins, P. y de Paula, J. (2010). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford.
- [Baltrusaitis, 2015] Baltrusaitis, Jonas; Mendoza-Sanchez, B. F. V. V. R. D. N. R. A. F. N. (2015). Generalized molybdenum oxide surface chemical state xps determination via informed amorphous sample model. *Applied Surface Science*, 326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>.
- [Bard *et al.*, 1985] Bard, A., Parsons, R., y Jordan, J. (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistr. Marcel Dekker Inc. Nueva York.
- [Bard *et al.*, 2002] Bard, A., Stratmann, M., y Licht, S. (2002). *Encyclopedia of Electrochemistry, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Encyclopedia of Electrochemistry. Wiley.
- [Birss, 1986] Birss, V. I. (1986). Oxygen Evolution at Platinum Electrodes in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(8):1621. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2108978>.

- [Braithwaite y Haber, 1994] Braithwaite, E. y Haber, J. (1994). *Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*. Studies in Inorganic Chemistry. Elsevier Science, Amsterdam.
- [Bratsch, 1989] Bratsch, S. G. (1989). Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(1):1. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555839>.
- [Briggs, 1993] Briggs, David.; Beamson, G. (1993). Xps studies of the oxygen 1s and 2s levels in a wide range of functional polymers. *Analytical Chemistry*, 65. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00059a006>.
- [British Petroleum, 2015] British Petroleum (2015). B P Statistical Review, World Energy. <http://bp.com/satisticalreview> [Último acceso: 30/12/2016].
- [Brundle *et al.*, 1992] Brundle, C., Evans, C., y Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Characterization Series. Butterworth-Heinemann, Greenwich.
- [Callaghan, 2006] Callaghan, C. A. (2006). *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*. Tesis doctoral, Worcester Polytechnic Institute.
- [Chang, 2010] Chang, R. (2010). *Chemistry*. McGraw-Hill, Nueva York.
- [Chen *et al.*, 2013] Chen, Z., Dinh, H., y Miller, E. (2013). *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*. SpringerBriefs in Energy. Springer, Nueva York.
- [Cid *et al.*, 2013] Cid, C. P., Spada, E., y Sartorelli, M. (2013). Effect of the cathodic polarization on structural and morphological properties of {FTO} and {ITO} thin films. *Applied Surface Science*, 273:603 – 606. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.085>.
- [Comisión chilena del cobre, 2014] Comisión chilena del cobre (2014). Mercado internacional del molibdeno. [http://www.cochilco.cl/descargas/estudios/informes/molibdeno/Mercado\\_Internacional\\_del\\_Molibdeno\\_2014.pdf](http://www.cochilco.cl/descargas/estudios/informes/molibdeno/Mercado_Internacional_del_Molibdeno_2014.pdf) [Último acceso: 29/11/16].
- [Compton y Banks, 2011] Compton, R. y Banks, C. (2011). *Understanding Voltammetry*. Imperial College Press, Londres.
- [Conway y Liu, 1990] Conway, B. E. y Liu, T. C. (1990). Characterization of electrocatalysis in the oxygen evolution reaction at platinum by evaluation of behavior of surface intermediate states at the oxide film. *Langmuir*, 6(1):268–276. <http://dx.doi.org/10.1021/1a00091a044>.
- [Cotton, 1988] Cotton, F. (1988). *Advanced inorganic chemistry*. A Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, Incorporated, Nueva York.
- [Cruywagen *et al.*, 1995] Cruywagen, J., Rohwer, E., y Wessels, G. (1995). Molybdenum(vi) complex formation - 8. equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with

- citrate. *Polyhedron*, 14(23):3481 – 3493.
- [Czack *et al.*, 1987] Czack, G., Kirschstein, G., Haase, V., Fleischmann, W., y Gras, D. (1987). *Mo Molybdenum: Physical Properties, Part 2. Electrochemistry*. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition. Springer, Berlín-Heidelberg.
- [DCEB, 2016] DCEB, C. (2016). Linear sweep and cyclic voltametry: The principles. <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles> [Último acceso: 19/12/16].
- [Dincer y Joshi, 2013] Dincer, I. y Joshi, A. (2013). *Solar Based Hydrogen Production Systems*. Springer Briefs in Energy. Springer, Nueva York.
- [Dukštie, 2012] Dukštie, D. S. A. G. N. (2012). Morphological, structural and optical properties of MoO<sub>2</sub> films electrodeposited on SnO<sub>2</sub>-glass plate. *Central European Journal of Chemistry*, 10. <http://dx.doi.org/10.2478/s11532-012-0012-7>.
- [Dukštie, 2011] Dukštie, D. S. J. B. N. (2011). Layered molybdenum oxide thin films electrodeposited from sodium citrate electrolyte solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-010-1137-2>.
- [Dukštie, 2013] Dukštie, Nijolė; Sinkevičiūtė, D. (2013). Photoelectrochemical properties of MoO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1985-z>.
- [EESEMI, 2005] EESEMI (2005). Electromagnetic spectrum tables. <http://eesemi.com/emspectrum.htm> [Último acceso: 29/11/16].
- [Electronics Hub, 2016] Electronics Hub (2016). Semiconductor Diodes. <http://www.electronicshub.org/semiconductor-diodes/> [Último acceso: 12/12/16].
- [Elwell *et al.*, 1971] Elwell, W., Wood, D., Belcher, R., y Freiser, H. (1971). *Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten: Including the Analysis of the Metals and Their Alloys*. International series of monographs in analytical chemistry. Pergamon Press, Oxford.
- [Fujishima, 1972] Fujishima, Akira; Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>.
- [Garrels y Christ, 1965] Garrels, R. y Christ, C. (1965). *Solutions, minerals, and equilibria*. Harper's geoscience series. Harper & Row.
- [Granqvist, 1995] Granqvist, C. (1995). *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier Science, Ámsterdam.
- [Grimes *et al.*, 2007] Grimes, C., Varchese, O., y Ranjan, S. (2007). *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Fuel Cells and Hydrogen Energy. Springer US, Nueva York.
- [GSU, 2016a] GSU, D. (2016a). Interaction of radiation with matter. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod3.html> [Último acceso: 29/11/16].
- [GSU, 2016b] GSU, D. (2016b). Solid physics. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>.

- edu/hbase/solids [Último acceso: 29/11/16].
- [Haija, 2006] Haija, M. A. (2006). Adsorption of water on thin  $V_2O_3$  (0 0 0 1) films. *Surface Science*, 600(5):1040 – 1047. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.035>.
- [Harvey, 1999] Harvey, D. (1999). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, Nueva York.
- [Haynes, 2015] Haynes, W. M. (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*, volumen Parte 0 - 10 de *CRC Handbook of Chemistry & Physics*. CRC Press Online.
- [Hepburn, Carl, 2016] Hepburn, Carl (2016). Guide to semiconductor physics. <http://britneyspears.ac/lasers.htm> [Último acceso: 29/11/16].
- [HKUST, 2011] HKUST, H. (2011). Photonics and optical communications. <http://course.ee.ust.hk/elec342/info/info.htm> [Último acceso: 29/11/16].
- [Horst Frank, 2008] Horst Frank (2008). Das für den menschen sichtbare spektrum (licht). <http://www.zeitmaschinen.com/svg/Spektrum.svg> [Último acceso: 29/11/16].
- [Hui Pan, 2014] Hui Pan, Z. M. W. e. (2014). *MoS<sub>2</sub>: Materials, Physics, and Devices*. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 21. Springer International Publishing, Suiza, 1 edici
- [Hydrogen London, 2016] Hydrogen London (2016). Hydrogen fuel cell stack. <http://www.hydrogenlondon.org/about-hydrogen-london/hydrogen-fuel-cells/>.
- [Indiamart, 2016] Indiamart (2016). Molybdenum trioxide from India. <http://dir.indiamart.com/impcat/molybdenum-trioxide.html> [Último acceso: 30/11/16].
- [International Energy Agency, 2015] International Energy Agency (2015). Key World Statistics. Technical report, OECD/IEA.
- [IUPAC, 1986] IUPAC (1986). The absolute electrode potential: an explanatory note (recommendations 1986). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 209(2):417 – 428.
- [Karl-Heinz Tytko, 1986] Karl-Heinz Tytko, Hartmut Katscher, F. S. e. (1986). *Mo Molybdenum: Molybdenum Oxide Hydrates. Oxomolybdenum Species in Aqueous Solutions*. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Springer Berlín-Heidelberg.
- [Katscher *et al.*, 2013] Katscher, H., Tytko, K., Schröder, F., y Gras, D. (2013). *Mo Molybdenum: oxomolybdenum species in aqueous solutions (continuación) oxomolybdenum species in non-aqueous solvents oxomolybdenum species in melts peroxomolybdenum species*. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition. Springer, Berlín-Heidelberg.
- [Keith Oldham, 2016] Keith Oldham (2016). Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications, Web Material. <http://bcs.wiley.com/he-bcs/Books?action=mininav&bcsId=7004&itemId=0470710845&assetId=270522&resourceId=26691&newwindow=true> [Último acceso: 12/12/16].

- [Krol y Gratzel, 2012] Krol, R. V. D. y Gratzel, M. (2012). *Photoelectro - Chemical Hydrogen Production*. Springer, Nueva York.
- [Lee, 1999] Lee, D.-M. K. K.-J. J. J.-Y. (1999). A review on the development of AB<sub>2</sub>-type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295. [http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00414-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00414-4).
- [Levine, 2008] Levine, I. (2008). *Physical chemistry*. McGraw-Hill.
- [Li, 2014] Li, Jiangtian; Wu, N. (2014). Correction: Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science Technology*, 4. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cy90047b>.
- [Mineralien Atlas, 2016] Mineralien Atlas (2016). Tugarinovite. <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Tugarinovita> [Último acceso: 02/12/16].
- [Mitchell, 2009] Mitchell, P. (2009). Speciation of molybdenum compounds in water ultra-violet spectra and reach read across report for the international molybdenum association. <http://dx.doi.org/10.1021/la00091a044>.
- [Mokslu Akademija, 2001] Mokslu Akademija (2001). *Chemija*. Mokslu Akademija, Vilnius.
- [Moulder, 1992] Moulder, J. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie.
- [National Aeronautics and Space Administration, 2016] National Aeronautics and Space Administration (2016). Heliophysics facts. [http://www.nasa.gov/mission\\_pages/sunearth/overview/Helio-facts.html](http://www.nasa.gov/mission_pages/sunearth/overview/Helio-facts.html) [Último acceso: 02/12/16].
- [Neamen, 2003] Neamen, D. (2003). *Semiconductor Physics And Devices*. McGraw-Hill Series in Electrical and Computer Engineering. McGraw-Hill Education.
- [NIST, 2015] NIST (2015). Atomic data for molybdenum. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/molybdenumtable1.htm> [Último acceso: 02/12/16].
- [NIST, 2016] NIST (2016). National Institute of Standards and Technology Database. <http://webbook.nist.gov> [Último acceso: 02/12/16].
- [Ogunnaike y Ray, 1994] Ogunnaike, B. y Ray, W. (1994). *Process Dynamics, Modeling, and Control*. Topics in Chemical Engineering - Oxford University Press. Oxford University Press.
- [Oldham et al., 2011] Oldham, K., Myland, J., y Bond, A. (2011). *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*. Wiley, Chichester.
- [Ozeki et al., 1988] Ozeki, T., Kihara, H., e Ikeda, S. (1988). Study of equilibria in 0.03 mm molybdate acidic aqueous solutions by factor analysis applied to ultraviolet spectra. *Analytical Chemistry*, 60(19):2055-2059. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00170a014> [Último acceso: 02/12/16].

- [Patil, 1999] Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59. [http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584\(99\)00049-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584(99)00049-8).
- [Patil, 2006] Patil, R. P. M. U. P. (2006). Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films. *Applied Surface Science*, 252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.016>.
- [Plawsky, 2014] Plawsky, J. (2014). *Transport Phenomena Fundamentals, Third Edition*. Chemical Industries. Taylor & Francis.
- [Pubchem, 2016a] Pubchem (2016a). Compound Summary for molybdenum oxide (IV). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/29320> [Último acceso: 16/12/16].
- [Pubchem, 2016b] Pubchem (2016b). Compound Summary for molybdenum oxide (VI). [http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/molybdenum\\_trioxide](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/molybdenum_trioxide) [Último acceso: 16/12/16].
- [Pubchem, 2016c] Pubchem (2016c). Compound Summary for sodium molybdate. [http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium\\_molybdate](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium_molybdate) [Último acceso: 16/12/16].
- [Raymond A. Serway, 2013] Raymond A. Serway, J. W. J. (2013). *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*. Çengage Learning, 9<sup>a</sup> edición".
- [RSC, 2011] RSC (2011). Electronic supplementary material (esi) for journal of materials chemistry. <http://www.rsc.org/suppdata/jm/c1/c1jm13790e/c1jm13790e.pdf> [Último acceso: 19/12/16].
- [Sanjines, 1994] Sanjines, R.; Tang, H. B. H. G.-F. M. G. L. F. (1994). Electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub> oxide. *Journal of Applied Physics*, 75. <http://dx.doi.org/10.1063/1.356190>.
- [Scanlon, 2010] Scanlon, David O. y Watson, G. W. y P. D. J. y A. G. R. y E. R. G. y L. D. S. L. (2010). Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10):4636–4645. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9093172>.
- [SFU Physics Department, 2015] SFU Physics Department (2015). Photoelectric effect. <http://www.sfu.ca/phys/141/1134/Lectures/Photoelectric%20Effect%20lecture.pdf> [Último acceso: 22/2/17].
- [Shamala, 2006] Shamala, K. S.; Murthy, L. C. S. N. R. K. (2006). Effect of antimony and fluorine doping on electrical, optical and structural properties of tin oxide films prepared by spray pyrolysis method. *Surface Review and Letters*, 13. <http://dx.doi.org/10.1142/S0218625X06008311>.
- [Shembel, 2005] Shembel, R. A. V. N. I. K. P. G. P. L. E. (2005). Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-004-0565-2>.
- [Shriver et al., 2014] Shriver, D., Weller, M., Overton, T., Armstrong, F., y Rourke, J. (2014). *Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman, Nueva York.

- [Spath y Dayton, 2003] Spath, P. L. y Dayton, D. C. (2003). Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. *National Renewable Energy Laboratory*, 1(December):1 – 160. <http://dx.doi.org/10.2172/15006100>.
- [Stumm y Morgan, 1996] Stumm, W. y Morgan, J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Environmental science and technology. Wiley.
- [Sánchez-García, 2012] Sánchez-García, Mario Alberto ; Maldonado, A. C. L. S.-G. R. (2012). Characteristics of  $\text{SnO}_2$  thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: Effect of water content in solution and substrate temperature. *Materials Sciences and Applications*. [http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584\(99\)00049-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584(99)00049-8).
- [Takeno, 2005] Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo*, (419):285.
- [The World Bank, 2016] The World Bank (2016). Databank. <http://data.worldbank.org/indicator/SP.POP.TOTL> [Último acceso: 28/11/16].
- [Thompson, 1996] Thompson, J.-G. C. L. (1996). XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides. *Applied Surface Science*, 93. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7).
- [Tsutsumi, 2009] Tsutsumi, A. (2009). Thermodynamics of water splitting. *Energy Carriers and Conversion Systems*, 1(3):1–10. <http://www.eolss.net> [Último acceso: 16/12/16].
- [UN DESA, 2013] UN DESA, P. D. (2013). World Population Prospects: The 2012 Revision. [http://www.geohive.com/earth/his\\_history3.aspx](http://www.geohive.com/earth/his_history3.aspx) [Último acceso: 28/11/16].
- [United Nations, 2003] United Nations (2003). Long-Range World Population Projections: Based in the 1998 revision. [http://www.un.org/esa/population/publications/longrange/long-range\\_working-paper\\_final.PDF](http://www.un.org/esa/population/publications/longrange/long-range_working-paper_final.PDF) [Último acceso: 16/12/16].
- [United Nations, 2016] United Nations (2016). Sustainable development goals. <http://www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change-2/> [Último acceso: 29/11/16].
- [University Corporation for Atmospheric Research, 2012] University Corporation for Atmospheric Research (2012). Carbon dioxide absorbs and re-emits infrared radiation. <http://scied.ucar.edu/carbon-dioxide-absorbs-and-re-emits-infrared-radiation> [Último acceso: 16/12/16].
- [US Department of Energy, 2016] US Department of Energy (2016). Hydrogen data book. <http://hydrogen.pnl.gov/hydrogen-data/basic-hydrogen-properties> [Último acceso: 16/12/16].
- [Walter, 2010] Walter, Michael G.; Warren, E. L. M. J. R. B.-S. W. M. Q. S. E. A. L. N. S. (2010). Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*, 110. <http://dx.doi.org/10.1021/cr1002326>.

[Zhou, 2000] Zhou, Zhao-Hui; Wan, H.-L. T. K.-R. (2000). Syntheses and characterization of molybdenum(vi) citrato monomeric raceme and dimer. *Inorganic Chemistry*, 39. <http://dx.doi.org/10.1021/ic990042s>.

# Anexo A

## Espectro electromagnético

Para facilitar la comprensión de este trabajo se adjuntan: un resumen del espectro electromagnético en la Figura A.1 y la Tabla A.1 en donde se especifica el rango de longitudes de onda, frecuencia y energía de cada uno de los tipos de radiación electromagnética; la ruleta de los colores complementarios (Figura A.2), la cual facilita la interpretación de qué longitud de onda deben absorber los cuerpos para tener determinado color [Algar *et al.*, 2016].

**Tabla A.1:** Rangos de longitud de onda, frecuencia y energía del espectro electromagnético [EESMI, 2005].

Nombre	Espectro electromagnético		
	Longitud de onda	Frecuencia /Hz	Energía /eV
<b>Rayos gamma</b>	<0.02 nm	>15 EHz	>62,1 keV
<b>Rayos X</b>	0,01 nm – 10 nm	30 EHz – 30 PHz	124 keV – 124 eV
<b>Ultravioleta</b>	10 nm – 400 nm	30 PHz – 750 THz	124 eV – 3 eV
<b>Visible</b>	390 nm – 750 nm	770 THz – 400 THz	3,2 eV – 1,7 eV
<b>Infrarrojo</b>	750 nm – 1 mm	400 THz – 300 GHz	1,7 eV – 1.24 meV
<b>Microondas</b>	1 mm – 1 m	300 GHz – 1 GHz	1,24 meV – 1,24 $\mu$ eV
<b>Radio</b>	1 mm – 100.000 km	300 GHz – 3 Hz	1,24 meV – 12.4 feV

Tabla A.2: Espectro visible [EESEMI, 2005].

Radiación visible	Longitud de onda / $10^{-6}$ m
Infrarrojo extremo	$40 < \lambda < 1000$
Infrarrojo lejano	$6 < \lambda < 40$
Infrarrojo medio	$1,5 < \lambda < 6$
Infrarrojo cercano	$0,77 < \lambda < 1,5$
Rojo	$0,622 < \lambda < 0,770$
Naranja	$0,597 < \lambda < 0,622$
Amarillo	$0,577 < \lambda < 0,597$
Verde	$0,492 < \lambda < 0,577$
Azul	$0,455 < \lambda < 0,492$
Violeta	$0,390 < \lambda < 0,455$
Ultravioleta cercano	$0,30 < \lambda < 0,39$
Ultravioleta lejano	$0,20 < \lambda < 0,30$
Ultravioleta extremo	$0,01 < \lambda < 0,20$

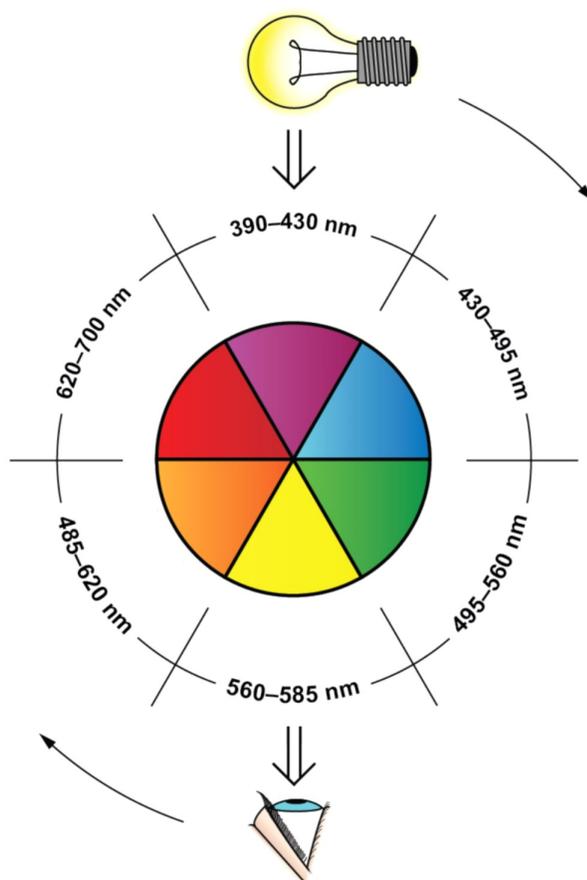
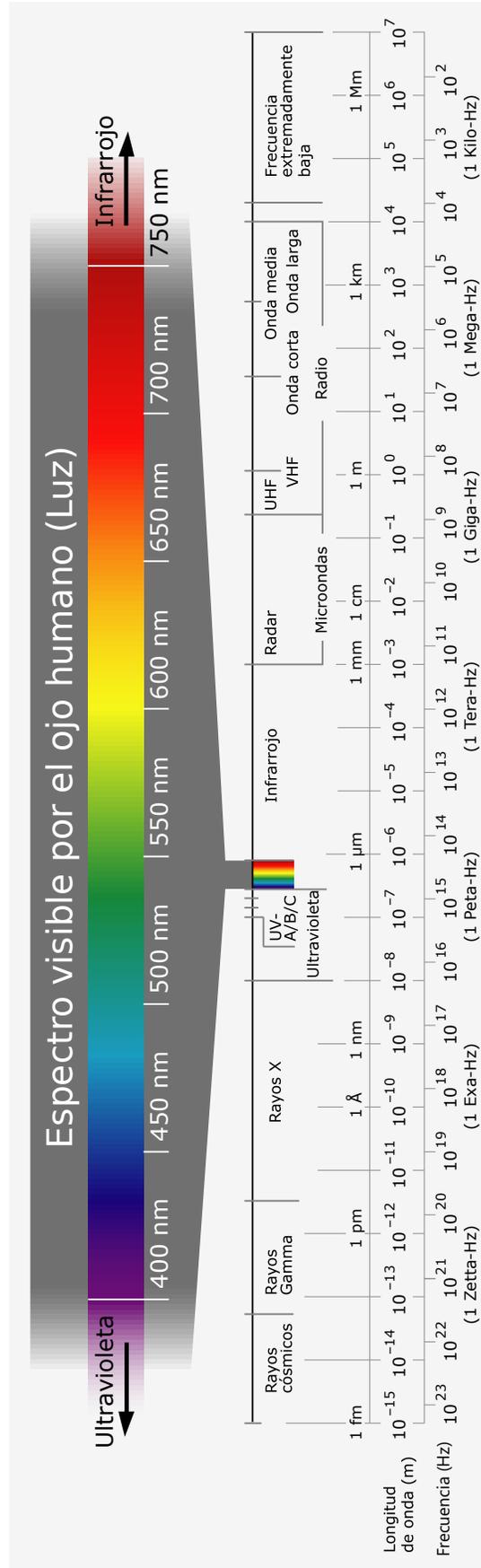


Figura A.2: Ruleta de colores complementarios [Algar *et al.*, 2016].



**Figura A.1:** Espectro electromagnético [Horst Frank, 2008].

## Anexo B

### Cálculos termodinámicos

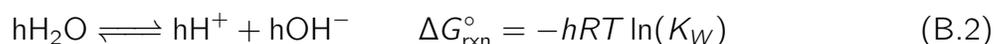
#### B.1. Cálculo de potenciales estándar en medio básico a partir del potencial estándar en medio ácido

Pese a que algunos datos fueron encontrados en medio alcalino, éstos pueden interconvertirse utilizando la aditividad de la función de Gibbs de las reacciones con la autoionización del agua (Reacción 5.4) de la siguiente manera:

Todas las reacciones de reducción son de la forma:



Si a B.1 se le suma la reacción:



Se obtiene la reacción en medio alcalino:



Al dividir el valor de la energía libre de B.3 por  $zF$  se llega a la relación deseada:

$$E_B = E_A - \frac{hRT}{zF} \ln K_W = E_A - 0,827 \frac{h}{z} V \quad (\text{B.4})$$

#### B.2. Variación del potencial de equilibrio en función del pH

Tomando en cuenta que todas las semireacciones pueden ser escritas de la forma general en medio ácido (ver Reacción B.1) se tiene que:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a a_{H^+}^h} \quad (\text{B.5})$$

Convirtiendo el logaritmo a base 10:

$$E = E^\circ - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log \frac{a_B^b}{a_A^a a_{H^+}^h} \quad (\text{B.6})$$

Descomponiendo la constante equilibrio en dos términos:

$$E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{zF} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} + \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{H^+}^h \quad (\text{B.7})$$

Utilizando la definición de pH:

$$E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{zF} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} - \frac{RT \ln(10)}{zF} pH \quad (\text{B.8})$$

Evaluando a 25 °C (298 K):

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{z} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} - \frac{0,0591h}{z} pH \quad (\text{B.9})$$

El segundo término de la derecha varía con la concentración de molibdeno en solución si la semireacción incluye a especies de molibdeno que están en fase acuosa.

El tercer término de la derecha incluye el efecto del pH.

Cabe destacar que si se evalúa en pH 14 y al resto de las actividades igual a la unidad se obtiene el potencial en medio alcalino, siendo consistente con la ecuación B.4.

# Anexo C

## Códigos de MATLAB para obtener la resolución del problema de especiación en el sistema molibdeno-citrato

Las tildes han sido omitidas intencionalmente.

### C.1. Código para resolver problema de especiación de solución diluida de molibdeno

#### C.1.1. Código principal

```
1 %% Preambulo
  clc ;                               % borrar valores que aparecen en
    pantalla
3 clear ;                             % borrar variables guardadas
  pH=[0:0.1:14];                       % generar vector de pH
5 H=10.^-pH;                           % generar vector de a_H+
  logK=[53.18 56 69.73 3.773 7.707 11.69]; % vector log10 constantes de
    equilibrio
7 K=10.^logK;                          % vector constantes de
    equilibrio
  C_t=0.01;                             % concentracion formal Mo
9 pC=-log10(C_t);                      % calculo pC_Mo
  Q=zeros(length(pH),9);               % matriz de concentracion de
    especies a distintos pH
11 Q(:,1)=pH;                          % columna 1 = pH
  Q(:,2)=H;                            % columna 2 = a_(H+)
13
15 for i=1:length(pH)                  % se resuelve el balance de Mo a
    cada pH
```

```

17 H=10^-pH(i);
    balance=@(x) molibdatoconsolub(x,K,C_t,H);% invoca al sistema de
        ecuaciones por resolver
19
21 %% caso con equilibrio de solubilidad
    % por defecto inicialmente se supone que la solucion esta sobresaturada de
        MoO42-...
    % y por ende va a precipitar MoO3
23
25     solM=10.^(2*pH(i)-logK(6));           % solM: La actividad de MoO^42-
    Q(i,3)=solM;                          % almacenar a_MoO4^2-
    Q(i,4)=K(4)*solM*Q(i,2);              % almacenar a_HMoO4^-
27     Q(i,5)=K(5)*solM*Q(i,2)^2;          % almacenar a_H2MoO4
    Q(i,6)=K(1)*solM^7*Q(i,2)^8;          % almacenar a_Mo7O24^6-
29     Q(i,7)=K(2)*solM^7*Q(i,2)^9;        % almacenar a_HMo7O24^5-
    Q(i,8)=K(3)*solM^8*Q(i,2)^12;         % almacenar a_Mo8O26^4-
31     Q(i,9)=C_t-(solM + ...              % almacenar a_MoO3
        K(4)*solM*Q(i,2) + ...
33         K(5)*solM*Q(i,2)^2 + ...
        7*K(1)*solM^7*Q(i,2)^8 + ...
35         7*K(2)*solM^7*Q(i,2)^9 + ...
        8*K(3)*solM^8*Q(i,2)^12);
37     Q(i,10)=-10^-pH(i)+10^-(14-pH(i))+2*Q(i,3)+Q(i,4)+...
        6*Q(i,6)+5*Q(i,7)+4*Q(i,8);
39     i/length(pH)                        % contador de porcentaje del
        % calculo completado
41
43 %% caso sin equilibrio de solubilidad
    if Q(i,9)<=0                            % si la solucion esta
        insaturada                          % se resuelve el siguiente
                                                % problema
45
47     balance=@(x) molibdatosinsolub(x,K,C_t,H);
        T = fsolve(balance,-log10(Q(i-1,3))); % utilizar como adivinanza
                                                % de a_MoO4- el punto
49                                                % anterior.
        solM=10.^-abs(T(1));                 % Para encontrar mas facil
51                                                % una solucion se usa el
                                                % -log10(a_MoO42-) como el
53                                                % valor a encontrar
        Q(i,3)=solM;                         % almacenar a_MoO4^2-
55     Q(i,4)=K(4)*solM*Q(i,2);              % almacenar a_HMoO4^-
        Q(i,5)=K(5)*solM*Q(i,2)^2;          % almacenar a_H2MoO4
57     Q(i,6)=K(1)*solM^7*Q(i,2)^8;          % almacenar a_Mo7O24^6-
        Q(i,7)=K(2)*solM^7*Q(i,2)^9;        % almacenar a_HMo7O24^5-
59     Q(i,8)=K(3)*solM^8*Q(i,2)^12;         % almacenar a_Mo8O26^4-
        Q(i,9)=0;                            % almacenar a_MoO3
61     i/length(pH)                          % contador de porcentaje
        % del calculo completado
63     Q(i,10)=-10^-pH(i)+10^-(14-pH(i))+... % almacenar a_Na^+
        2*Q(i,3)+Q(i,4)+ 6*Q(i,6)+5*Q(i,7)+4*Q(i,8);
65     Q(i,11)=10^-(14-pH(i));                % almacenar a_OH^-
        Q(i,12)=0.5*(Q(i,2)+Q(i,10)+...     % almacenar fuerza ionica
67         Q(i,11)+4*Q(i,3)+Q(i,4)+...

```

```

        36*Q(i,6)+25*Q(i,7)+16*Q(i,8));
69
end
71
end
73 graficomo(Q(:,1),Q(:,[3:9])); % crear grafico

```

### C.1.2. Código función sistema de ecuaciones caso sin equilibrio de solubilidad

```

1 function F = molibdatosinsolub(x,K,C_t,H)
3 % la incognita es el -log10(a_MoO4^{2-})
5 F(1) = 10.^-abs(x(1)) + ... % a_MoO4^{2-}
        K(4)*10.^-abs(x(1))*H + ... % a_HMoO4^-
7        K(5)*10.^-abs(x(1))*H^2 + ... % a_H2MoO4
        7*K(1)*10.^-abs(x(1))^7*H^8 + ... % a_Mo7O24^6-
9        7*K(2)*10.^-abs(x(1))^7*H^9 + ... % a_HMo7O24^5-
        8*K(3)*10.^-abs(x(1))^8*H^12 - ... % a_Mo8O26^4-
11        C_t;
13 end

```

### C.1.3. Código función sistema de ecuaciones caso con equilibrio de solubilidad

```

1 function F = molibdatoconsolub(x,K,C_t,H)
3 % incognita: -log10(n_MoO3/V)
5 pH=-log10(H);
   pC=-log10(C_t);
7
F(1) = 10.^(2*pH-11.69) + ... % a_MoO4^{2-}
9        K(4)*10.^-abs(10.^(2*pH-11.69))*H + ... % a_HMoO4^-
        K(5)*10.^-abs(10.^(2*pH-11.69))*H^2 + ... % a_H2MoO4
11        7*K(1)*10.^-abs(10.^(2*pH-11.69))^7*H^8 + ... % a_Mo7O24^6-
        7*K(2)*10.^-abs(10.^(2*pH-11.69))^7*H^9 + ... % a_HMo7O24^5-
13        8*K(3)*10.^-abs(10.^(2*pH-11.69))^8*H^12 + ... % a_Mo8O26^4-
        10.^-x(1) - ... % a_MoO3 (incognita
15        )
        C_t;
17 end

```

## C.2. Código para resolver problema de especiación de solución diluida de molibdeno y citrato

### C.2.1. Código principal

```
1 %% Preambulo
  clc; % borrar valores
  pantalla
3 clear; % borrar variables
  guardadas
pH=[0:0.1:14]; % generar vector de pH
5 H=10.^-pH; % generar vector de
  a_H+
logK=[53.18 56 69.73 3.773 7.707 11.69]; % vector log10 ctes de
  equilibrio
7 logB=[8.35 15 19.62 21.12 31.02 35.86 40.08 25.34 ...
  29.54 33.34 21.73 26.9 31.53 64.69]; % vector ctes de
  formacion
9 logKa=[3.16 4.85 6.39]; % vector ctes de
  equilibrio
K=10.^logK; % vector ctes
  equilibrio
11 beta=10.^logB; % log10 ctes de
  formacion
Ka=10.^logKa; % log10 ctes de acidez
13 C_t=0.01; % concentracion formal
  Mo
C_c=0.01; % concentracion formal
  cit
15 pC_t=-log10(C_t); % calculo de pC_Mo
pC_c=-log10(C_c); % calculo de pC_cit
17 Q=zeros(length(pH),8); % concentracion de
  especies
  % a distintos pH
19 Q(:,1)=pH; % columna 1 = pH
Q(:,2)=H; % columna 2 = a_(H+)
21 R=zeros(length(pH),35); % matriz de revision
  de
  % verosimilitud
  solucion
23 for i=1:length(pH) % calculo a cada pH
H=10^-pH(i);
25 balance=@(x) molibdatocitratosinsolub(x,beta,K,Ka,C_t,C_c,H);
options = optimset('Display','iter'); % aparece iteraciones
27 % en pantalla
```

```

if i==1                                     % la adivinanza
    inicial
29     V=[10;10];                             % depende de cada pH
else if i<length(pH)*5.5/14
31     V=[log10(C_t/Q(i-1,3));log10(C_c/Q(i-1,18))];
        else V=[1;1];
33     end
end
35
    T = fsolve(balance,V,options);          % resolucion problema
37
solM=10.^-(abs(T(1))+pC_t);                  % relacion entre incognita
39 solcit=10.^-(abs(T(2))+pC_c);             % y a_MoO4^2-
                                            % relacion entre incognita
41                                            % y a_Hcit^3-
Q(i,3)=solM;                                % almacenar a_MoO4^2-
43 Q(i,4)=K(4)*solM*Q(i,2);                 % almacenar a_HMoO4^-
Q(i,5)=K(5)*solM*Q(i,2)^2;                 % almacenar a_H2MoO4
45 Q(i,6)=K(1)*solM^7*Q(i,2)^8;           % almacenar a_Mo7O24^6-
Q(i,7)=K(2)*solM^7*Q(i,2)^9;             % almacenar a_HMo7O24^5-
47 Q(i,8)=K(3)*solM^8*Q(i,2)^12;          % almacenar a_Mo8O26^4-
Q(i,9) =1*beta(1)*solM^1*solcit^1*H^1;    % almacenar a_[1,1,1]
49 Q(i,10)=1*beta(2)*solM^1*solcit^1*H^2;  % almacenar a_[1,1,2]
Q(i,11)=1*beta(3)*solM^1*solcit^1*H^3;    % almacenar a_[1,1,3]
51 Q(i,12)=1*beta(4)*solM^1*solcit^1*H^4;  % almacenar a_[1,1,4]
Q(i,13)=2*beta(5)*solM^2*solcit^2*H^4;    % almacenar a_[2,2,4]
53 Q(i,14)=2*beta(6)*solM^2*solcit^2*H^5;  % almacenar a_[2,2,5]
Q(i,15)=2*beta(7)*solM^2*solcit^2*H^6;    % almacenar a_[2,2,6]
55 Q(i,16)=1*beta(8)*solM^1*solcit^2*H^4;  % almacenar a_[1,2,4]
Q(i,17)=1*beta(9)*solM^1*solcit^2*H^5;    % almacenar a_[1,2,5]
57 Q(i,18)=1*beta(10)*solM^1*solcit^2*H^6; % almacenar a_[1,2,6]
Q(i,19)=2*beta(11)*solM^2*solcit^1*H^3;   % almacenar a_[2,1,3]
59 Q(i,20)=2*beta(12)*solM^2*solcit^1*H^4; % almacenar a_[2,1,4]
Q(i,21)=2*beta(13)*solM^2*solcit^1*H^5;   % almacenar a_[2,1,5]
61 Q(i,22)=4*beta(14)*solM^4*solcit^2*H^10; % almacenar a_[4,2,10]
Q(i,23)=solcit;                            % almacenar a_{Hcit^{3-}}
63 Q(i,24)=solcit*Q(i,2)/Ka(3);
    ^{2-}}
Q(i,25)=solcit*Q(i,2)^2/Ka(3)/Ka(2);       % almacenar a_{H_3cit^-}
65 Q(i,26)=solcit*Q(i,2)^4/Ka(3)/Ka(2)/Ka(1); % almacenar a_{H_4cit}
Q(i,27)=10^-(14-pH(i));                   % almacenar a_{OH^-}
67 Q(i,28)=0;                               % almacenar n_MoO3/V
Q(i,29)=-10^-pH(i)+10^-(14-pH(i))+2*Q(i,3)+... % almacenar a_Na^+
69     Q(i,4)+6*Q(i,6)+5*Q(i,7)+4*Q(i,8)+4*Q(i,9)+3*Q(i,10)+2*Q(i,11) +...
        1*Q(i,12)+6*Q(i,13)+5*Q(i,14) + 4*Q(i,15) + 4*Q(i,16) + 3*Q(i,17) +
        ...
71     2*Q(i,18) + 4*Q(i,19) + 3*Q(i,20) + 2*Q(i,21) + 4*Q(i,22) + ...
        3*Q(i,23)+2*Q(i,24)+1*Q(i,25);
73 Q(i,30)=2*pH(i)-log10(Q(i,3));           % criterio solubilidad
Q(i,31)=(Q(i,25)>11.69);                   % 1: sat 0: insat
75 Q(i,32)=-log10(C_t/Q(i,3));             % solucion fsolve valor 1
Q(i,33)=-log10(C_c/Q(i,18));              % solucion fsolve valor 2
77 Q(i,34)=Q(i,29)-3*C_c;                  % NaOH necesario
Q(i,35)=0.5*(Q(i,2)+Q(i,27)+Q(i,29)+4*Q(i,3)+... % fuerza ionica

```

```

79     Q(i,4)+36*Q(i,6)+25*Q(i,7)+16*Q(i,8)+16*Q(i,9)+...
81     9*Q(i,10)+4*Q(i,11)+1*Q(i,12)+36*Q(i,13)+25*Q(i,14)+...
83     16*Q(i,15)+16*Q(i,15)+9*Q(i,16)+ 4*Q(i,17)+...
     16*Q(i,18)+9*Q(i,19)+4*Q(i,20)+16*Q(i,21));
i/length(pH)
end

```

## C.2.2. Código función sistema de ecuaciones caso sin equilibrio de solubilidad

```

1 function F = molibdatocitratosinsolub(x,beta,K,Ka,C_t,C_c,H)
3 % incognitas x(1):log10(C_t/a_MoO4^2-)
4 %           x(2):log10(C_c/a_Hcit^3-)
5 pH=-log10(H);
6 pC_t=-log10(C_t);
7 pC_c=-log10(C_c);
9 solm=10.^-(abs(x(1))+pC_t);
10 hcit=10.^-(abs(x(2))+pC_c);
11
12 F(1) = 1*solm + ... % a_MoO4^2-
13     1*K(4)*solm*H + ... % a_HMoO4^-
14     1*K(5)*solm*H^2 + ... % a_H2MoO4
15     7*K(1)*solm^7*H^8 + ... % a_Mo7O24^6-
16     7*K(2)*solm^7*H^9 + ... % a_HMo7O24^5-
17     8*K(3)*solm^8*H^12 + ... % a_Mo8O26^4-
18     1*beta(1)*solm^1*hcit^1*H^1 + ... % a_111
19     1*beta(2)*solm^1*hcit^1*H^2 + ... % a_112
20     1*beta(3)*solm^1*hcit^1*H^3 + ... % a_113
21     1*beta(4)*solm^1*hcit^1*H^4 + ... % a_114
22     2*beta(5)*solm^2*hcit^2*H^4 + ... % a_224
23     2*beta(6)*solm^2*hcit^2*H^5 + ... % a_225
24     2*beta(7)*solm^2*hcit^2*H^6 + ... % a_226
25     1*beta(8)*solm^1*hcit^2*H^4 + ... % a_124
26     1*beta(9)*solm^1*hcit^2*H^5 + ... % a_125
27     1*beta(10)*solm^1*hcit^2*H^6 + ... % a_126
28     2*beta(11)*solm^2*hcit^1*H^3 + ... % a_213
29     2*beta(12)*solm^2*hcit^1*H^4 + ... % a_214
30     2*beta(13)*solm^2*hcit^1*H^5 - ... % a_215
31     C_t;
32
33 F(2) = 1*hcit + ... % a_Hcit^3-
34     1*hcit*H/Ka(3) + ... % a_H2cit^2-
35     1*hcit*H^2/Ka(3)/Ka(2) + ... % a_H3cit^-
36     1*hcit*H^3/Ka(3)/Ka(2)/Ka(1) + ... % a_H4cit
37     1*beta(1)*solm^1*hcit^1*H^1 + ... % a_111
38     1*beta(2)*solm^1*hcit^1*H^2 + ... % a_112
39     1*beta(3)*solm^1*hcit^1*H^3 + ... % a_113
40     1*beta(4)*solm^1*hcit^1*H^4 + ... % a_114

```

```

41     2*beta(5)*solm^2*hcit^2*H^4 + ... % a_224
42     2*beta(6)*solm^2*hcit^2*H^5 + ... % a_225
43     2*beta(7)*solm^2*hcit^2*H^6 + ... % a_226
44     2*beta(8)*solm^1*hcit^2*H^4 + ... % a_124
45     2*beta(9)*solm^1*hcit^2*H^5 + ... % a_125
46     2*beta(10)*solm^1*hcit^2*H^6 + ... % a_126
47     1*beta(11)*solm^2*hcit^1*H^3 + ... % a_213
48     1*beta(12)*solm^2*hcit^1*H^4 + ... % a_214
49     1*beta(13)*solm^2*hcit^1*H^5 - ... % a_215
50     C_c;
51 end

```

### C.2.3. Código función sistema de ecuaciones caso con equilibrio de solubilidad

```

1 function F = molibdatocitratoconsolub(x,beta,K,Ka,C_t,C_c,H,solm)
3 % incognitas x(1): -log10(n_MoO3/V)
4 %               x(2): log10(Cc/a_Hcit^3-)
5
6 pH=-log10(H);
7 pCm=-log10(C_t);
8 pCc=-log10(C_c);
9 solm=10.^(log10(K(6))-2*pH);
10 hcit=10.^-(pCc+abs(x(2)));
11 MoO3=10.^-(pCm+abs(x(1)));
12
13 F(1) = 1*solm + ... % a_MoO4^2-
14         1*K(4)*solm*H + ... % a_HMoO4^-
15         1*K(5)*solm*H^2 + ... % a_H2MoO4
16         7*K(1)*solm^7*H^8 + ... % a_Mo7O24^6-
17         7*K(2)*solm^7*H^9 + ... % a_HMo7O24^5-
18         8*K(3)*solm^8*H^12 + ... % a_Mo8O26^4-
19         1*beta(1)*solm^1*hcit^1*H^1 + ... % a_111
20         1*beta(2)*solm^1*hcit^1*H^2 + ... % a_112
21         1*beta(3)*solm^1*hcit^1*H^3 + ... % a_113
22         1*beta(9)*solm^1*hcit^1*H^4 + ... % a_114
23         2*beta(4)*solm^2*hcit^2*H^4 + ... % a_224
24         2*beta(5)*solm^2*hcit^1*H^5 + ... % a_215
25         2*beta(6)*solm^2*hcit^2*H^5 + ... % a_225
26         2*beta(7)*solm^2*hcit^2*H^6 + ... % a_226
27         4*beta(8)*solm^4*hcit^2*H^10+ ... % a_4210
28         MoO3 - ... % n_MoO3/V
29         C_t;
30
31 F(2) = 1*hcit + ... % a_Hcit^3-
32         1*hcit*H/Ka(3) + ... % a_H2cit^2-
33         1*hcit*H^2/Ka(3)/Ka(2) + ... % a_H3cit^-
34         1*hcit*H^3/Ka(3)/Ka(2)/Ka(1) + ... % a_H4cit
35         1*beta(1)*solm^1*hcit^1*H^1 + ... % a_111

```

```

37     1*beta(2)*solm^1*hcit^1*H^2 + ... % a_112
39     1*beta(3)*solm^1*hcit^1*H^3 + ... % a_113
41     1*beta(9)*solm^1*hcit^1*H^4 + ... % a_114
43     2*beta(4)*solm^2*hcit^2*H^4 + ... % a_224
45     1*beta(5)*solm^2*hcit^1*H^5 + ... % a_215
     2*beta(6)*solm^2*hcit^2*H^5 + ... % a_225
     2*beta(7)*solm^2*hcit^2*H^6 + ... % a_226
     2*beta(8)*solm^4*hcit^2*H^10 - ... % a_4210
     C_c;
end

```

## Anexo D

### Áreas de electrodos

El área de los electrodos fue calculada mediante el procesamiento de fotografías de los electrodos a través del Software de licencia libre *ImageJ* (disponible en: <http://imagej.nih.gov/ij/>). Se determinó el área expuesta de FTO (en pixeles cuadrados) y se comparó con el número de pixeles cuadrados de un patrón de 1 ,00 cm<sup>2</sup>.

**Tabla D.1:** Áreas expuestas a la solución de electrodos en mediciones de voltametría cíclica.

Experimento	Área de Electrodo /cm <sup>2</sup>
VC-1	0,42
VC-2	0,38
VC-3	0,38
VC-4	0,59
VC-5	0,53

**Tabla D.2:** Áreas expuestas a la solución de cada electrodo en mediciones cronoamperométricas.

Experimento	Área de Electrodo /cm <sup>2</sup>
CA-1	1,01
CA-2	1,01
CA-3	0,95
CA-4	0,73
CA-5	0,78
CA-6	0,49

**Tabla D.3:** Áreas expuestas a la solución de cada electrodo en mediciones de voltametría de barrido lineal en luz y oscuridad.

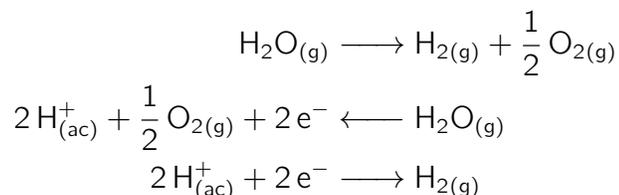
<b>Experimento</b>	<b>Área de Electrodo /cm<sup>2</sup></b>
SC luz	1,51
SC oscuridad	1,97
CC luz	2,88
SC oscuridad	2,61

# Anexo E

## Ejemplo de cálculo

### E.1. Cálculo de la energía mínima para la hidrólisis del agua

La reacción de hidrólisis del agua y sus semirreacciones fueron presentadas en la Sección 1.3:



En la Sección 5.1.1 se expusieron los parámetros termodinámicos de esta reacción, entre ellos  $\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$

Para generar un mol de hidrógeno gaseoso se requiere que el sistema gane por lo menos 237 kJ. Pero para producir un mol de hidrógeno se requieren dos moles de electrones. Esto quiere decir que la energía que se le debe entregar a cada electrón es de:

$$\tilde{E} = \frac{237 \text{ kJ}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,23 \text{ eV}$$

Si la energía es aportada por un fotón, su longitud de onda debe ser igual o menor a:

$$\lambda = \frac{hc}{\tilde{E}} = \frac{4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV s} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,23 \text{ eV}} = 1,01 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 1,01 \mu\text{m}$$

### E.2. Cálculo del espesor de los depósitos

Se ejemplificará este cálculo con los datos de CA-1. Se dispone de un conjunto de N=5.400 datos de densidad de corriente j en función del tiempo en cada cronoamperometría separados

por  $\Delta t = 1\text{s}$  cada uno (demorándose 5.400 segundos en total).

El número de moles de depósito fue calculado a partir de la Ecuación 2.47. Si se asume que en un tiempo  $t=0$  no hay depósito, y la semireacción de reducción que predomina en el electrodo de trabajo es la de reducción del  $\text{MoO}_4^{2-}$  a  $\text{MoO}_2$  (Semi-reacción 5.34) con  $\nu_e=2$ .

$$n = \frac{aA}{\nu_e F} \int_0^t j(t) dt \quad (\text{E.1})$$

$$\approx \frac{aA\Delta t}{\nu_e F} \sum_{i=1}^N j_i \quad (\text{E.2})$$

$$= \frac{1 \cdot 1,01 \text{ cm}^2 \cdot 1 \text{ s}}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \sum_{i=1}^{5400} j_i \quad (\text{E.3})$$

Al resolver la sumatoria con los valores de densidad de corriente obtenidos experimentalmente, se llega a que  $n = 8,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

Si se asume que la densidad del depósito es igual a la del  $\text{MoO}_2$  ( $6,47 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  según [Pubchem, 2016a]) y su peso molecular es el del mismo compuesto ( $\mathcal{M} = 127,94 \text{ g mol}^{-1}$  según [Pubchem, 2016a]), entonces el grosor del depósito está dado por:

$$w = \frac{V}{A} = \frac{n\mathcal{M}}{\rho A} \quad (\text{E.4})$$

Evaluando esta expresión se llega a:

$$w = \frac{8,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 127,94 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}}{6,47 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 1,01 \text{ cm}^2 \cdot \frac{1 \text{ m}^2}{10^4 \text{ cm}^2}} = 8,65 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad (\text{E.5})$$



# Anexo F

## Resultados adicionales de XPS

### F.1. Espectros globales

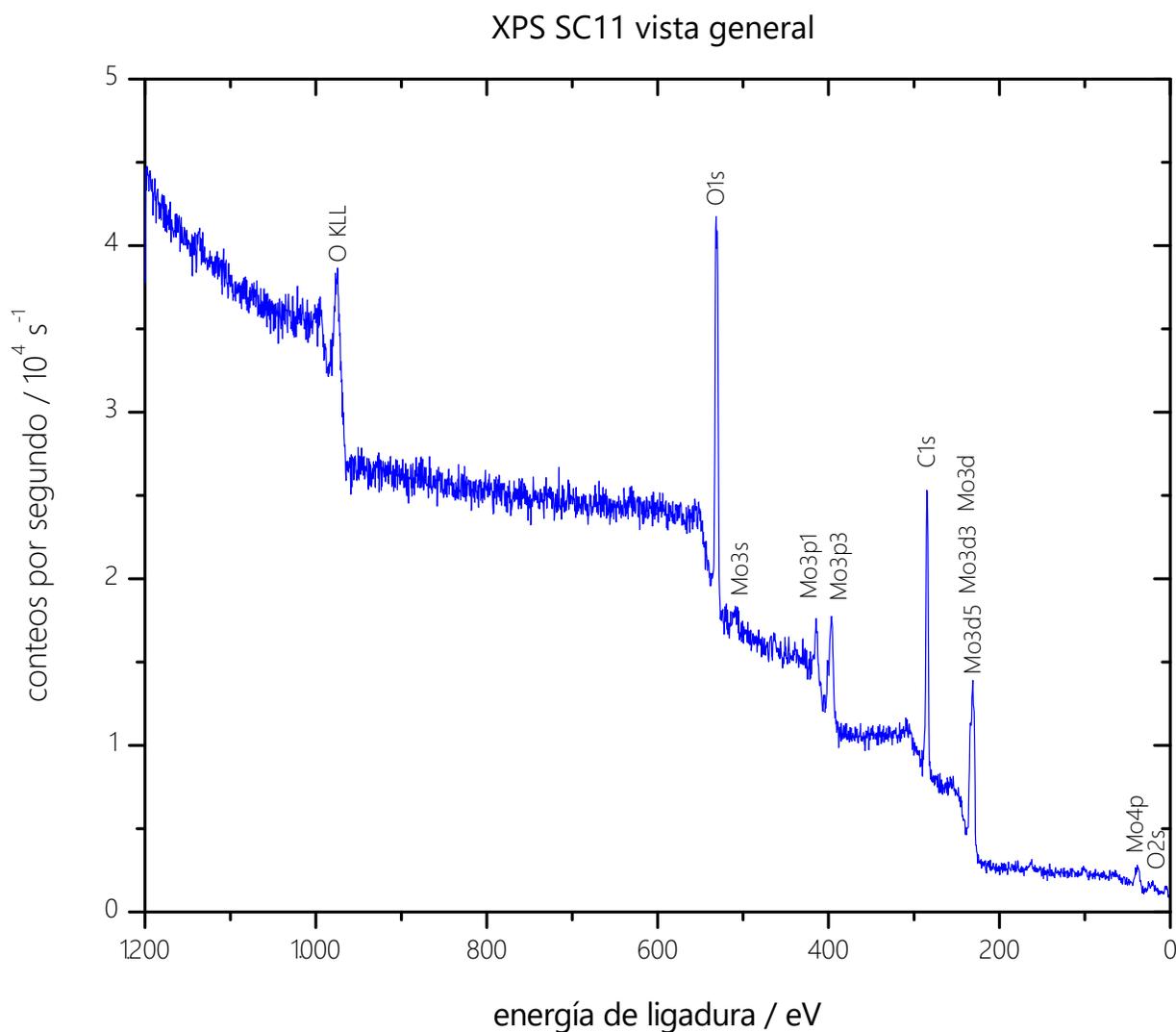
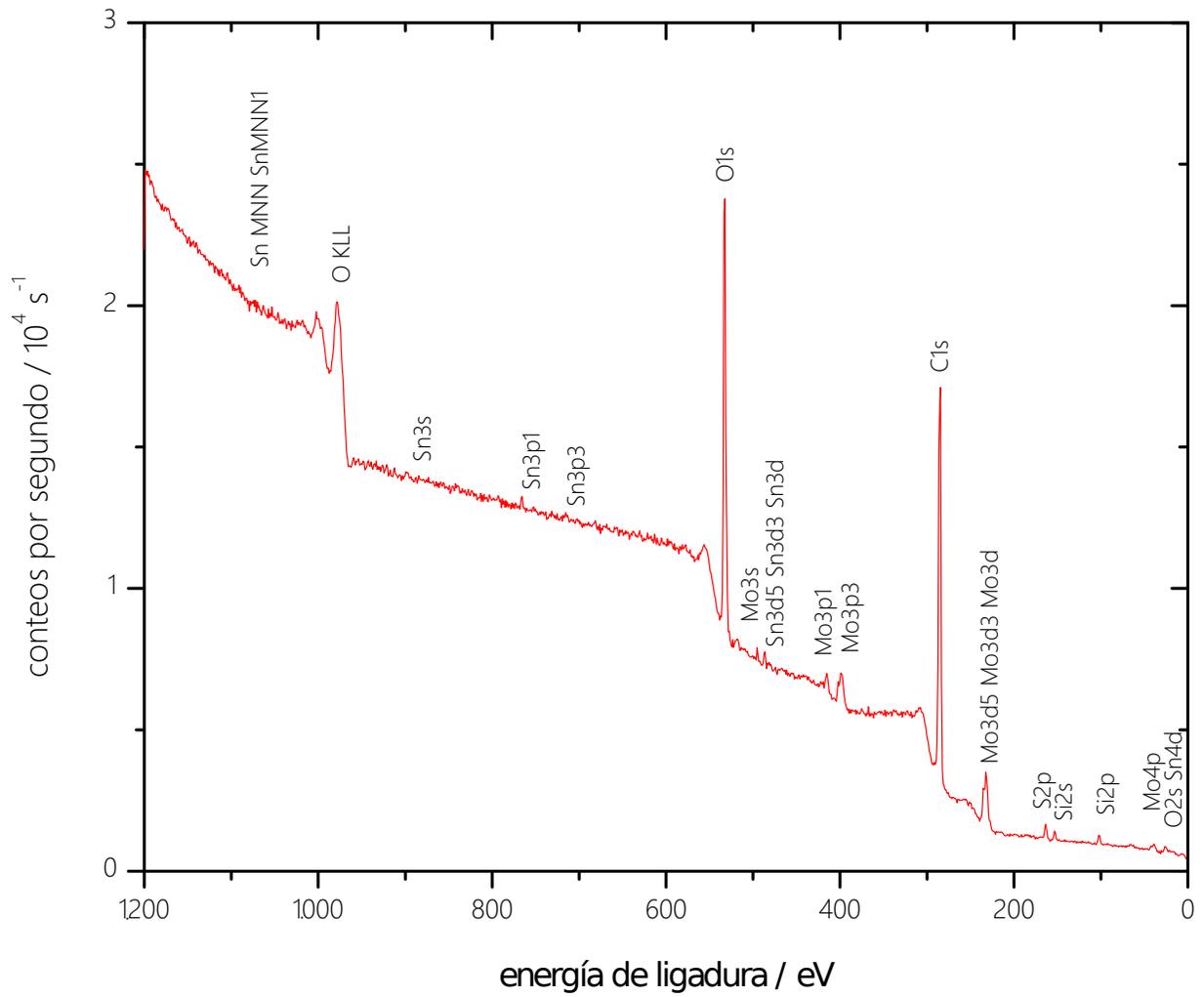


Figura F.1: Espectro XPS general para muestra SC11.

### XPS CC11 vista general



**Figura F.2:** Espectro XPS general para muestra CC11.

## F.2. Espectros de oxígeno

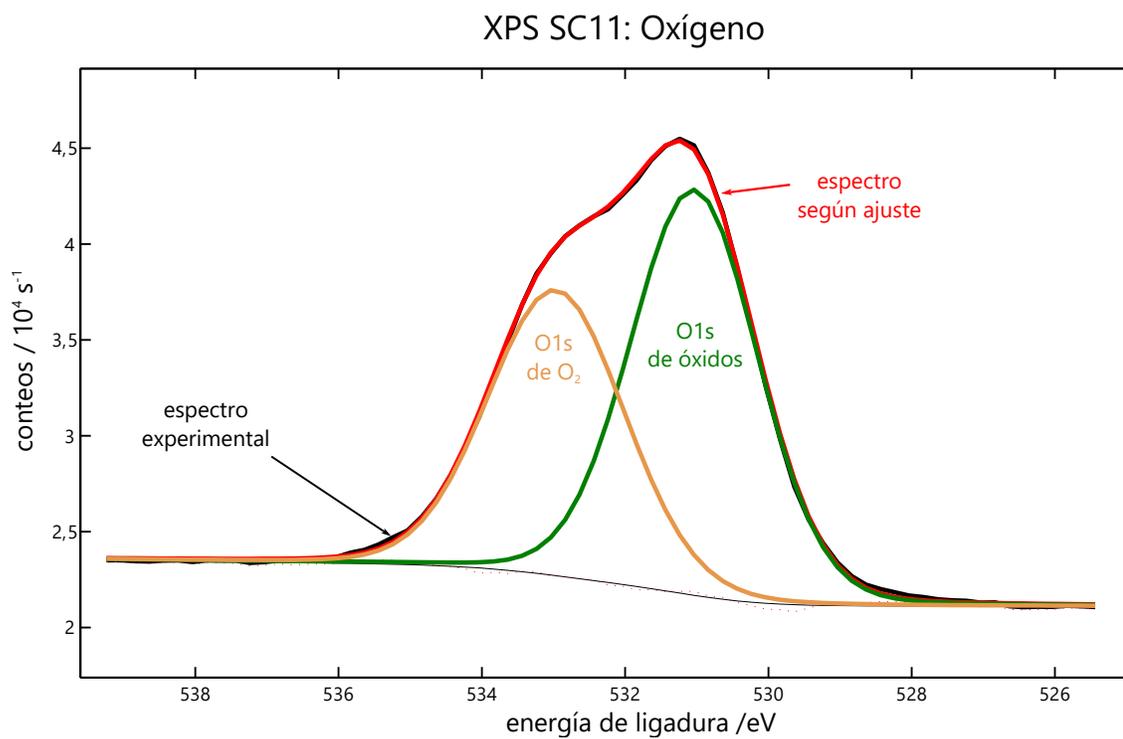


Figura F.3: Espectro XPS de oxígeno para muestra SC11.

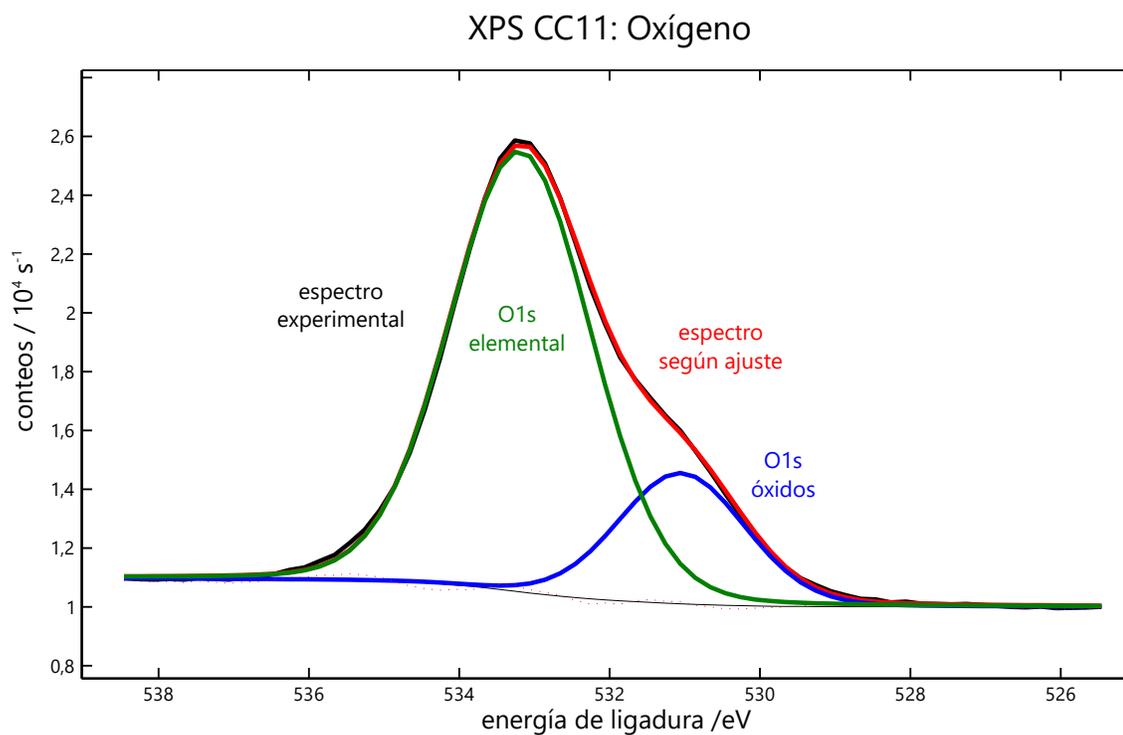


Figura F.4: Espectro XPS de oxígeno para muestra CC11.

### F.3. Espectro de carbono

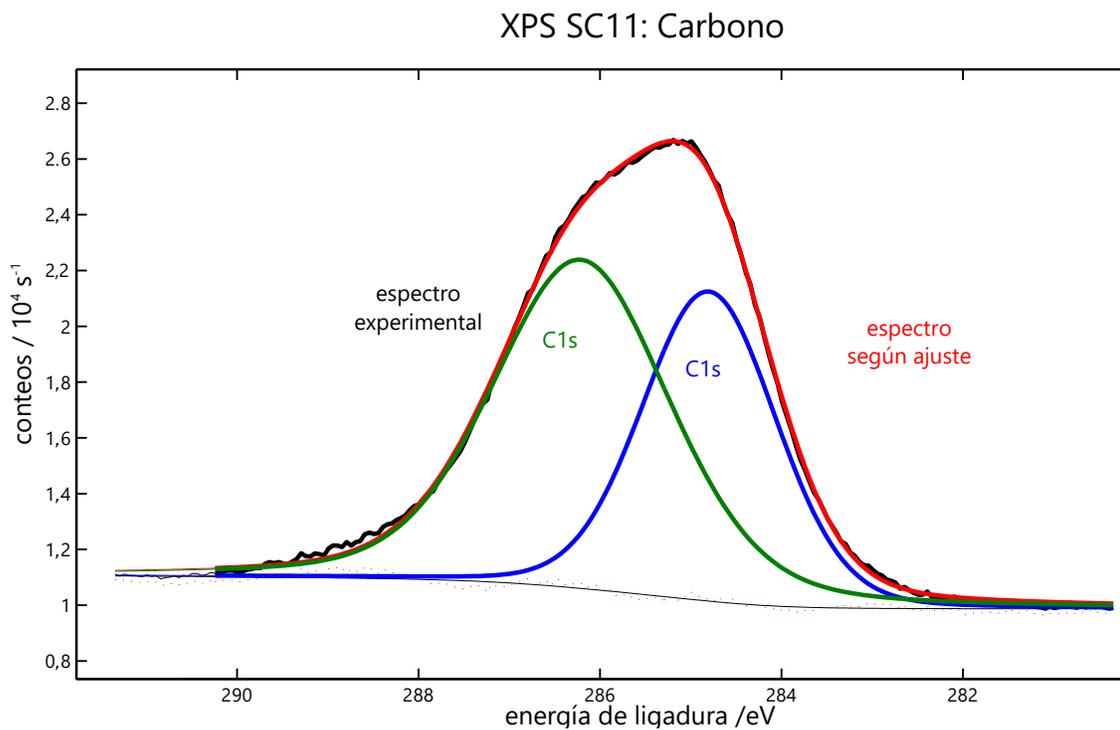


Figura F.5: Espectro XPS de carbono para muestra SC11.

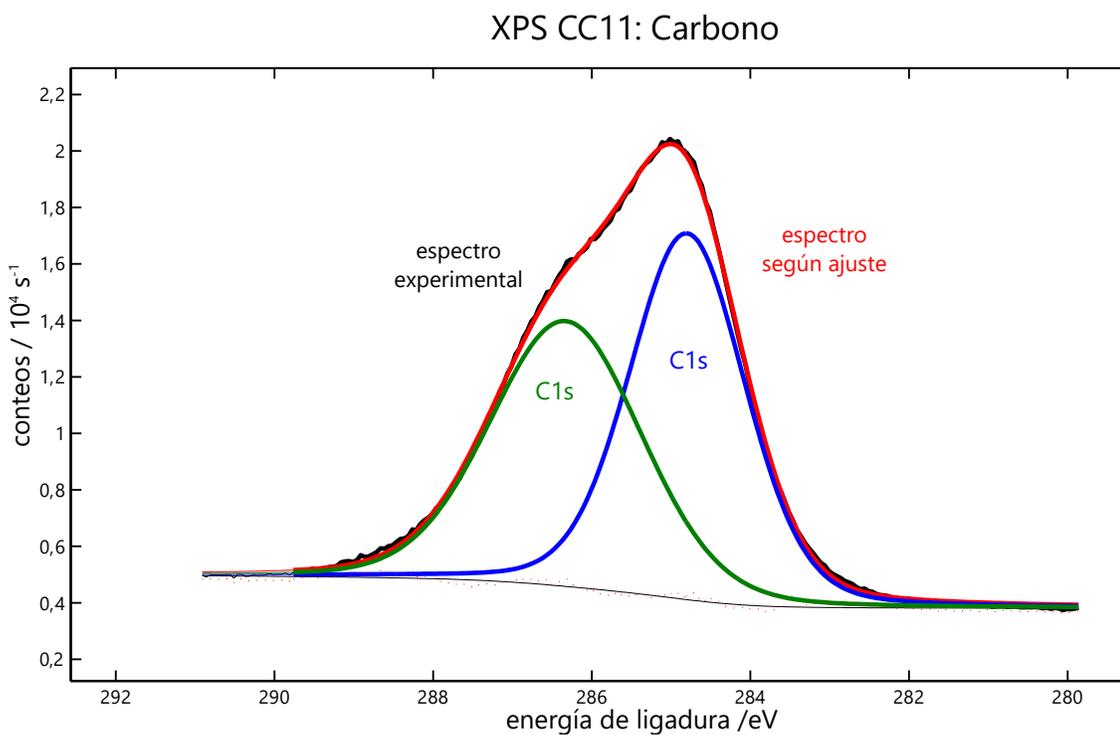


Figura F.6: Espectro XPS de carbono para muestra CC11.

## F.4. Espectro de estaño

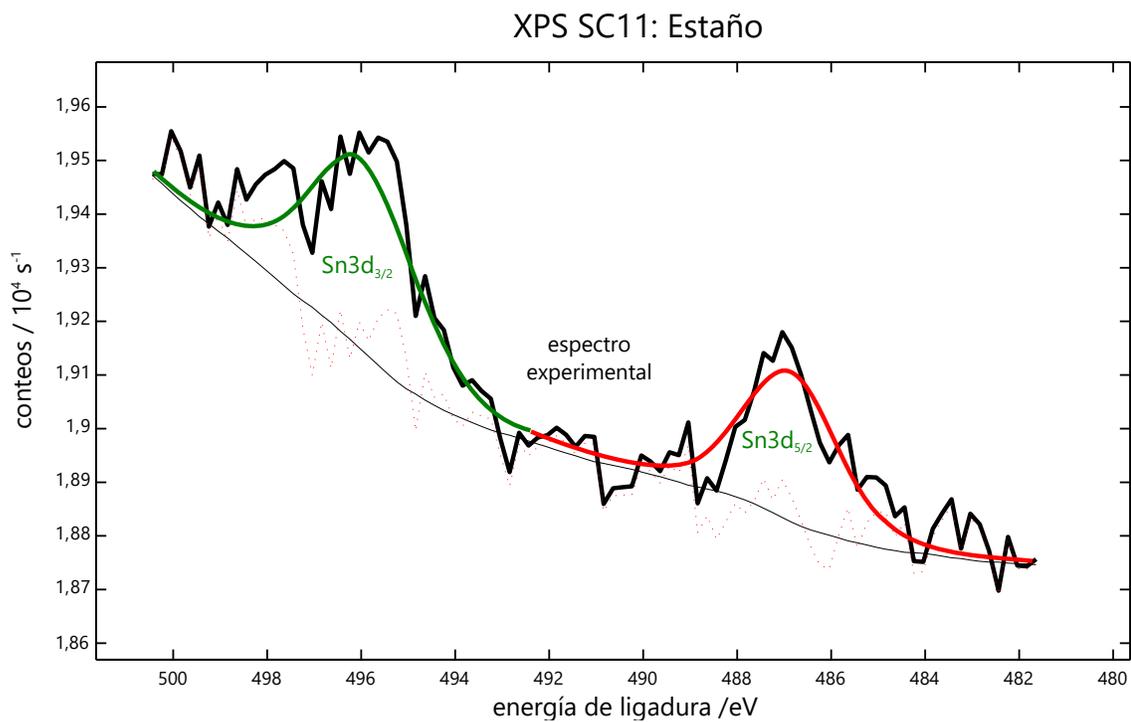


Figura F.7: Espectro XPS de estaño para muestra SC11.

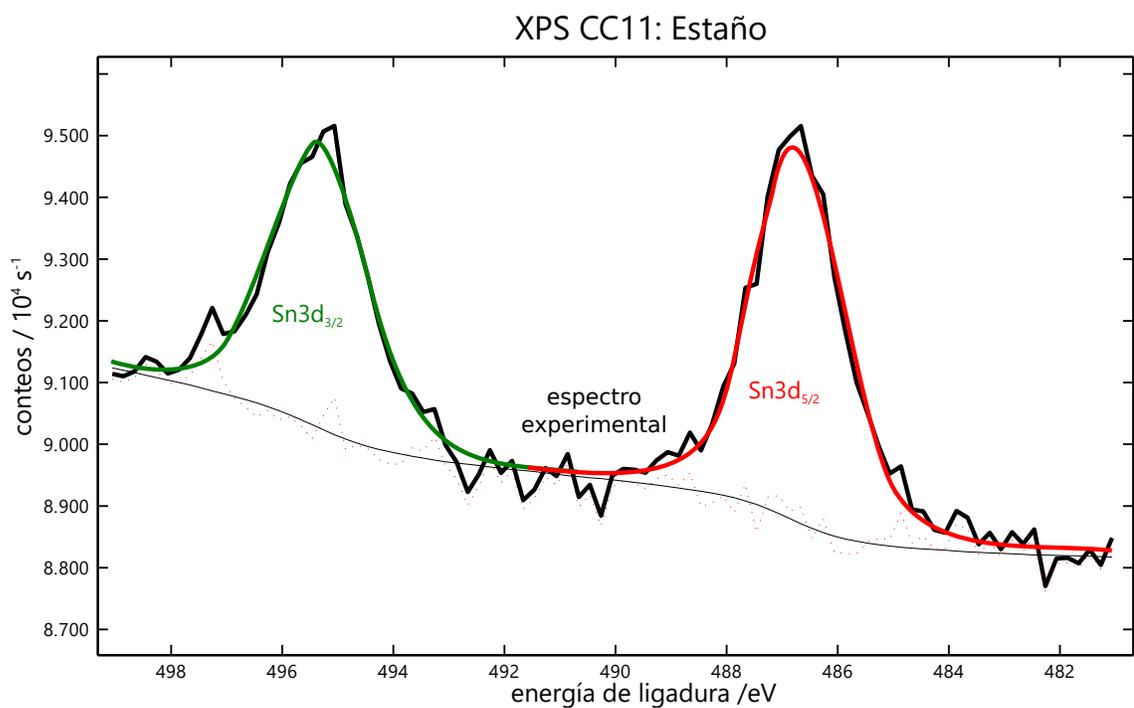


Figura F.8: Espectro XPS de estaño para muestra CC11.

## F.5. Picos en el espectro XPS reportados del doblete Mo3d para distintos óxidos de molibdeno

**Tabla F.1:** Espectro XPS de Mo3d en distintos óxidos de molibdeno según *Choi et al.* [Thompson, 1996]. Adaptado de la tabla de la compilación hecha por *Baltrusaitis et al.* [Baltrusaitis, 2015].

Muestra	Mo3d <sub>3/2</sub> /eV			Mo3d <sub>5/2</sub> /eV		
	Mo (+4)	Mo (+5)	Mo(+6)	Mo (+4)	Mo (+5)	Mo(+6)
MoO <sub>3</sub>			235,6			232,5
MoO <sub>3</sub> reducido	233,0		235,4	229,9		232,3
MoO <sub>2</sub>	233,1		235,4	230,0		232,3
MoO <sub>2</sub> reducido	233,2	234,3	235,7	230,1	231,2	232,6
MoO <sub>2</sub> reducido	233,1	234,0	235,6	230,0	230,9	232,5