



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

ESTUDIO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE SULFUROS DE COBRE PARA
LA FABRICACIÓN DE FOTOCÁTODOS PARA LA HIDRÓLISIS DE AGUA
EN UNA CELDA FOTOELECTROQUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

BENJAMÍN PABLO PARRAGUEZ CORREA

PROFESORA GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
TOMÁS VARGAS VALERO

SANTIAGO DE CHILE

2020

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: BENJAMÍN PABLO PARRAGUEZ CORREA
FECHA: 30/10/2020
PROF. GUÍA: MELANIE COLET LAGRILLE

ESTUDIO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE SULFUROS DE COBRE PARA LA
FABRICACIÓN DE FOTOCÁTODOS PARA LA HIDRÓLISIS DE AGUA EN UNA CELDA
FOTOELECTROQUÍMICA

El uso extensivo de combustibles fósiles ha provocado un nivel de emisiones de dióxido de carbono que contribuyen significativamente al fenómeno del cambio climático. Por lo que es necesario un cambio de combustibles por otros alternativos que reduzcan las emisiones. Una alternativa que se ha gestado desde hace un tiempo es la producción electrolítica de hidrógeno, dada su alta densidad energética másica y las nulas emisiones de CO₂ generadas por su uso. Para alcanzar una disminución efectiva de las emisión es necesaria la producción electrolítica que haga uso de las energías renovables.

Dado el alto potencial y desarrollo de la energía solar en el mundo se estudia un proceso innovador en el cual el electrolizador que produce el hidrógeno, en conjunto a paneles solares, captan la luz solar mediante los materiales que componen sus electrodos, llevando a cabo el proceso de fotoelectrólisis, el cual tiene una potencialidad de ser más eficiente que la electrólisis convencional acoplada a paneles solares. Los materiales que hacen posible este procesos son semiconductores, los cuales están bajo extensa investigación para poder fabricar fotoelectrodos eficientes y económicamente accesibles.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar un sulfuro de cobre mediante electrodeposición, el cual se utilizaría como fotocátodo para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno. La electrodeposición se llevó a cabo en distintos sustratos y se variaron diversos parámetros de síntesis y de un posterior tratamiento térmico que permitieran entregar el depósito más fotoactivo.

Se consiguió formar un depósito en los distintos sustratos escogiendo el sustrato de vidrio recubierto con FTO. Variando los distintos parámetros se fijó un potencial de deposición en $-875 [mV]$ vs la referencia de $Ag|AgCl (KCl 3 [M])$. Se trabajó a un pH de solución de 5, para disminuir la evolución de hidrógeno. No se obtuvo mejoras variando los otros parámetros de concentraciones, tiempo y temperatura de síntesis.

No se logró obtener un depósito fotoactivo, independiente de la temperatura a la que se trataran térmicamente los depósitos. Ante esto se debería trabajar en un pH más ácido, estudiando nuevamente ciertos parámetros como el potencial y la concentración de los reactivos. Análisis de caracterización de EDS y XRD son recomendados para tener una verificación de las condiciones apropiadas de síntesis y del tratamiento térmico, de manera que se logre afirmar una composición de elementos adecuada en el depósito.

Dedicatoria

A mis padres con quienes quiero compartir este logro.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todos quienes hicieron posible el que llegara a este momento.

Partiendo por mis padres, quienes me dieron el sustento y todas las oportunidades para desarrollarme de manera íntegra, por apoyarme en mis caprichos, deseos y frustraciones, por aguantar mis mañas y darme su amor incondicional. A mi hermano, quien fue mi modelo a seguir en la infancia y marcó gran parte de mi carácter intelectual.

A la gente del GIE, los miembros del laboratorio sin quienes jamás podría haber realizado mi tesis, Jacque, Isaac y Sergio, son asombrosas personas con una gran tenacidad y sabiduría que compartieron conmigo, me educaron y me apoyaron en mis fallos. A la profesora Melanie quien me dio el espacio para trabajar y estuvo siempre disponible para guiarme en el transcurso de mi tesis. A mis compañeros del grupo, por estar siempre en la oficina para distraerme y ofrecer conversaciones, tanto de la tesis como de otras cosas. Gracias por los cafés que fueron una bonita tradición que atesoraré en mis recuerdos.

También a la gente del departamento de IQBM (ex IQBT) por ser grandes amistades, gente de distintas generaciones que compartieron grandes momentos, carretes, juegos de cachos, juegos de mesa, conversaciones sobre trivialidades, quejas. A la gente de mi generación IQ (Gabriela, Dani, Panchi, Tata, Pancho, Coni y Dieguito), gracias por ayudarme a crecer como persona, a carretear y cahuinear y que me sintiera mucho más alegre durante mis últimos años de la U. En otras generaciones a todas las hermosas personas que me aguantaron como auxiliar/ayudante en diversos cursos, son muchos aunque quiero hacer mención especial a la Feña, la Maca, Franquito, Dani, Vane, Talo, el Gualla, Correa, Armijo, Nico, Villa, Macka, Chanco, Sice, Javi, Pali, Gera y muchos más, pero quiero que sepan que a todos les guardo cariño por ayudarme a crecer en un ámbito de enseñanza, aprendí mucho de ustedes y disfruté mucho formar lazos más allá de lo académico.

A mis BTs lindos, mis amigos más cercanos del departamento, el Dani (prefiero decir Levet), la Lorna, el Quemus, la Dani, la Jose y el Felipe (prefiero decir Véliz). Fueron el mejor grupito ñoño, de amistades super apañadoras y sepan que les admiro mucho por todo lo que han logrado y lo que lograrán. Gracias por el estudio y los grupos y las risas, espero que sigamos en la vida de los otros por mucho tiempo en el futuro.

A los hermosos amigos que conocí fuera de la especialidad, Pablo, Santiago, Dani, Guille, Papo y Cami, gracias por seguir siendo parte de mi vida y que hayamos formado una amistad tan hermosa dentro y fuera de la U, de verdad agradezco mucho haberles conocido y que alegraran mi vida.

A mis mejores amigos Jabo y Mati, por ser pilares de amistad y apoyo, por compartir tanto desde siempre y que nos hayamos visto crecer y vivir mil cosas y aconsejarnos en tantas otras. Los amo por la amistad sólida que no se pierde ni con la distancia ni el tiempo.

Finalmente, a Florencia y Carla, quienes he conocido este 2020 en las circunstancias catastróficas pero aun así apoyarme en mi proceso de titulación.

A todos gracias infinitas. Sin ustedes no sería nada.

Tabla de Contenido

1. Introducción.....	1
1.1 Situación climática: Contaminación y áreas de acción.....	1
1.2 Uso de hidrógeno.....	2
1.3 Producción de hidrógeno.....	3
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1 Fundamentos de electroquímica.....	5
2.1.1 Reacciones de Reducción-Oxidación.....	5
2.1.2 Celda electroquímica.....	5
2.1.3 Termodinámica.....	7
2.1.4 Diagramas de Pourbaix: Estabilidad potencial-pH.....	9
2.1.5 Cinética electroquímica.....	12
2.1.5.1 Ley de Faraday.....	12
2.1.5.2 Relación corriente-potencial: Ecuación cinética.....	13
2.1.5.3 Mecanismo de reacción.....	16
2.1.5.4 Etapa limitante.....	19
2.1.6 Electrodeposición.....	20
2.2 Semiconductores.....	22
2.2.1 Estructura electrónica de los semiconductores.....	22
2.2.2 Absorción de luz.....	23
2.2.3 Interfase semiconductor-electrolito: Espacio de carga y equilibrio.....	24
2.3 Celda fotoelectroquímica.....	24
2.4 Electrólisis de agua.....	26
3. Marco teórico.....	28
3.1 Fotoánodos.....	28
3.2 Fotocátodos.....	28
3.3 Sulfuros de cobre.....	29
3.3.1 Métodos de síntesis.....	29
3.3.1.1 Deposición por <i>spray-pyrolisis</i>	29
3.3.1.2 Reacción de intercambio iónico.....	29
3.3.1.3 Sulfidización anódica.....	30
3.3.1.4 Electrodeposición.....	30
3.3.3 Mecanismo de síntesis de sulfuros por electrodeposición.....	30
3.3.4 Tratamiento térmico de sulfuros de cobre.....	31

3.4 Química del tiosulfato	32
4. Objetivos.....	34
4.1 Objetivo general	34
4.2 Objetivos específicos	34
5. Metodología.....	35
5.1 Sistema de trabajo.....	35
5.1.1 Solución precursora de síntesis.....	35
5.1.2 Montaje experimental	35
5.1.3 Tratamiento de los electrodos.....	38
5.2 Voltametría cíclica.....	39
5.3 Cronoamperometría	40
5.4 Tratamiento térmico	41
5.5 Tratamiento electroquímico.....	42
5.6 Pruebas de fotoactividad.....	43
5.7 Caracterización de electrodos.....	44
6. Resultados y discusiones	45
6.1 Caracterización electroquímica	45
6.2 Síntesis por electrodeposición	48
6.2.1 Efecto del potencial y elección de sustrato.....	48
6.2.2 Efecto del tiempo.....	54
6.2.3 Efecto del pH.....	55
6.2.4 Efecto de la concentración.....	57
6.2.5 Efecto de la temperatura	60
6.3 Tratamiento térmico y estabilidad de los depósitos.....	62
6.4 Fotoactividad	65
6.5 Mecanismo de reacción	71
6.6 Discusiones generales.....	74
7. Conclusiones.....	78
Bibliografía.....	80
Anexos.....	85
Anexo 1	85
Anexo 2	95
Anexo 3	99
Anexo 4	103

Anexo 5	104
---------------	-----

Índice de Tablas

Tabla 1: Comparación de distintos materiales como fotoánodos.	28
Tabla 2: Comparación de distintos materiales como fotocátodos.	28
Tabla 3: Parámetros utilizados para las voltametrías cíclicas.	40
Tabla 4: Composición superficial (% másico) obtenido por EDS de las muestras de depósitos sintetizados a distintos potenciales sobre titanio.	51
Tabla 5: Porcentaje de la corriente máxima obtenida del pico de reducción asociado a la formación del depósito cuando varía la concentración de cobre. El 100% corresponde a la densidad de corriente máxima obtenida de la voltametría con concentración de cobre 0,01 [M].	58

Índice de Figuras

Figura 1: Comparación de densidades energéticas y de potencia entre distintos combustibles [12].	3
Figura 2: Cargas adsorbidas a una superficie metálica cargada, línea punteada determina la región de la doble capa difusa.....	6
Figura 3: Esquema de una celda compuesta de dos electrodos, en contacto con un electrolito, conectados por un cable por donde circulan los electrones.....	7
Figura 4: Diagrama de Pourbaix que contiene las reacciones de evolución de oxígeno (línea punteada roja) y de evolución de hidrógeno (línea punteada verde). El espacio entre las líneas representa la región de estabilidad del agua y por sobre la línea roja el agua se descompone en oxígeno y protones, mientras que bajo la línea verde los protones se reducen a hidrógeno gaseoso.	12
Figura 5: Especie R cediendo electrones a un electrodo metálico. ϕ_M y ϕ_S son los potenciales eléctricos del electrodo y de la especie en la solución, respectivamente, en [V]. $\phi_M > \phi_S$	14
Figura 6: Transporte de la especie R desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. La línea negra representa un perfil de concentraciones en el eje espacial x . La línea roja representa la extensión de la capa límite, cuyo grosor es δ_{lim}	17
Figura 7: Esquema de niveles energéticos de las bandas en (a) un semiconductor sin dopar, (b) un semiconductor tipo-n y (c) un semiconductor tipo-p. Las regiones azules representan presencia de electrones.	23
Figura 8: Formación del espacio de carga para un semiconductor tipo-n. (a) Semiconductor en estado neutro. (b) Electrones libres de la banda de conducción se van a estados superficiales para equilibrar la carga con la solución que también modifica su energía. (c) Se genera un espacio de carga de ancho W donde el curvado de bandas está dado por una función de potencial en el espacio $\phi(x)$, además se logra un nivel de equilibrio E_{eq}	24
Figura 9: Izquierda: Semiconductor en condición de oscuridad, con un nivel de Fermi (EF) dado. Derecha: Semiconductor bajo iluminación, se genera el par electrón (e^-)-vacancia (h^+), y un nuevo nivel de Fermi (EF, luz), con un fotovoltaje generado (ΔV_{luz}). Las vacancias tienen un cuasi-nivel de Fermi ($E_c - F, h^+$) denotado por la línea roja punteada.	26
Figura 10: Diagrama de Pourbaix Sistema cobre, azufre adsorbido en cobre, tiosulfato y agua. θ_i representa la cobertura de la superficie i sobre el cobre metálico. La fuente de azufre proviene del tiosulfato [38].	31

Figura 11: (a) Señal triangular de una voltametría cíclica, con un ciclo entre el potencial máximo y el mínimo. (b) Respuesta de la corriente, se registran corrientes positivas correspondientes a procesos de oxidación y corrientes negativas correspondientes a procesos de reducción.....	40
Figura 12: Voltametrías cíclicas de la solución precursora, en distintos sustratos. Voltajes aplicados entre -1200 mV y 1000 [mV] referenciados al electrodo de $\text{Ag AgCl KCl } 3\text{ [M]}$. Flechas indican el sentido de la voltametría.	45
Figura 13: Voltametría de solución de sulfato de cobre $0,01\text{ [M]}$ y EDTA di-sodio $0,05\text{ [M]}$, a pH 4. Potencial aplicado entre -1200 mV y 1000 [mV] vs la referencia, a una velocidad de $20\text{ [mV s}^{-1}\text{]}$	47
Figura 14: Voltametría de solución de tiosulfato de sodio $0,01\text{ [M]}$, a pH 4. Potencial aplicado entre -1200 mV y 1000 [mV] vs la referencia, a una velocidad de $20\text{ [mV s}^{-1}\text{]}$	47
Figura 15: Cronoamperometrías de los depósitos sintetizados a distintos potenciales, durante un periodo de una hora en un sustrato de titanio.	52
Figura 16: Cronoamperometrías de los depósitos sintetizados a distintos potenciales, durante un periodo de una hora en un sustrato de vidrio cubierto con FTO.	54
Figura 17: Voltametrías de la solución precursora a diferentes valores de pH en sustrato de vidrio cubierto con FTO.....	56
Figura 18: Voltametría de soluciones de sulfato de cobre $0,01\text{ M}$ y EDTA di-sodio $0,05\text{ [M]}$ a pH 4 y 5.	57
Figura 19: Voltametrías de la solución precursora con distintas concentraciones molares de sulfato de cobre.....	58
Figura 20: Voltametría de una solución de tiosulfato de sodio a una concentración de $0,01\text{ [M]}$ y pH 5 en un sustrato de vidrio recubierto con FTO. Potencial aplicado entre -1.200 [mV] y 1.000 [mV] vs la referencia, a una velocidad de $20\text{ [mV s}^{-1}\text{]}$	59
Figura 21: Primer ciclo de una voltametría de una solución de tiosulfato de sodio a una concentración de $0,01\text{ [M]}$ y pH 5 en un sustrato de cobre. Potencial aplicado entre -1.200 [mV] y 1.000 [mV] vs la referencia, a una velocidad de $20\text{ [mV s}^{-1}\text{]}$	60
Figura 22: Voltametrías de la solución precursora a pH 5 a distintas temperaturas en sustratos de vidrios cubiertos con FTO.	61

Figura 23: Voltametría cíclica entre 0 y -700 <i>mV</i> de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [<i>mV s</i> – 1]. Las flechas negras indican el sentido de la voltametría.....	64
Figura 24: Cronoamperometría de reducción de un depósito tratado térmicamente a 200 °C. Voltaje aplicado de 700 <i>mV</i> vs la referencia por 300 segundos.....	64
Figura 25: (a) Voltametría de una muestra tratada a 200 °C, sintetizada a 25 °C a pH 5 y reducida a 700 [<i>mV</i>] durante 10 minutos, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos. Cuatro ciclos entre 0 y –500 [<i>mV</i>], velocidad de barrido de 20 [<i>mV s</i> ⁻¹] y potencial inicial de 0 [<i>mV</i>]. Las flechas negras indican el sentido de la voltametría. (b) Aumento de los últimos tres ciclos.	66
Figura 26: Voltametría de muestra tratada a 300 °C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.	67
Figura 27: Tercera voltametría a una muestra tratada a 300°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.	67
Figura 28: Voltametría de una muestra tratada a 400°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.	68
Figura 29: Voltametría de una muestra sintetizada a 40°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.....	68
Figura 30: Voltametría de una muestra sintetizada a 60°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.....	69
Figura 31: Voltametría de tiosulfato de sodio 0,01 [<i>M</i>] a pH 5 sobre un electrodo de trabajo de vidrio recubierto con FTO. Potenciales aplicados entre –1200 <i>mV</i> y 1000 [<i>mV</i>] a una velocidad de 20 <i>mV s</i> – 1.	75
Figura 32: Voltametría de tiosulfato de sodio 0,01 [<i>M</i>] a distintos pH sobre un electrodo de trabajo de vidrio recubierto con FTO. Potenciales aplicados entre –1200 <i>mV</i> y 1000 [<i>mV</i>] a una velocidad de 20 <i>mV s</i> – 1.....	75
Figura 33: Voltametría cíclica de la solución precursora en un sustrato de acero inoxidable entre los potenciales de –1200 [<i>mV</i>] y 1000 [<i>mV</i>] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [<i>mV s</i> – 1].	85
Figura 34: Voltametría cíclica de la solución precursora en un sustrato de titanio entre los potenciales de –1200 [<i>mV</i>] y 1000 [<i>mV</i>] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [<i>mV s</i> – 1].....	85

Figura 35: Voltametría cíclica de la solución precursora en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	86
Figura 36: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre $0,01 [M]$ y EDTA-disodio $0,05 [M]$, con pH ajustado a 4, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	86
Figura 37: Voltametría cíclica de una solución de tiosulfato de sodio $0,01 [M]$, con un pH ajustado a valor de 4, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	87
Figura 38: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 4, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	87
Figura 39: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	88
Figura 40: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 6, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	88
Figura 41: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre $0,01 [M]$ y EDTA-disodio $0,05 [M]$, con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	89
Figura 42: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre $0,0075 [M]$ y EDTA-disodio $0,05 [M]$ y tiosulfato de sodio $0,01 [M]$, con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	89
Figura 43: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre $0,0050 [M]$ y EDTA-disodio $0,05 [M]$ y tiosulfato de sodio $0,01 [M]$, con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	90
Figura 44: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre $0,0025 [M]$ y EDTA-disodio $0,05 [M]$ y tiosulfato de sodio $0,01 [M]$, con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$	90

Figura 45: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 5, a una temperatura de solución de 40 °C, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s ⁻¹].	91
Figura 46: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 5, a una temperatura de solución de 60 °C, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s ⁻¹].	91
Figura 47: Voltametría cíclica entre 0 y -700 mV de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [mV s ⁻¹].	92
Figura 48: Voltametría cíclica entre 0 y -700 mV de un depósito sintetizado a pH 6, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [mV s ⁻¹].	92
Figura 49: Voltametría cíclica entre 0 y -700 mV de un depósito sintetizado a pH 6, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [mV s ⁻¹].	93
Figura 50: Voltametría cíclica entre 0 y -700 mV de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C, sin tratamiento térmico. Cuatro ciclos a una velocidad de 20 [mV s ⁻¹].	93
Figura 51: Voltametría cíclica entre 0 y -700 mV de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C, sin tratamiento térmico. Cuatro ciclos a una velocidad de 20 [mV s ⁻¹].	94
Figura 52: Voltametría cíclica de una solución de tiosulfato de sodio 0,01 [M], con un pH ajustado a valor de 3, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s ⁻¹].	94
Figura 53: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -850 mV.	95
Figura 54: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -850 mV.	95
Figura 55: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -950 mV.	96
Figura 56: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -950 mV.	96
Figura 57: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1000 mV.	97

Figura 58: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1000 mV.....	97
Figura 59: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1050 mV.....	98
Figura 60: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1050 mV.....	98
Figura 61: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 5, bajo un potencial aplicado de -875 [mV], durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.	99
Figura 62: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 6, bajo un potencial aplicado de -875 [mV], durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.	99
Figura 63: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 5, con una temperatura de solución de 40°C, bajo un potencial aplicado de -875 [mV], durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.	100
Figura 64: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 5, con una temperatura de solución de 60°C, bajo un potencial aplicado de -875 [mV], durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.	100
Figura 65: Cronoamperometría de reducción de un depósito sintetizado a 40 °C. Voltaje aplicado de 700 mV vs la referencia por 600 segundos.	101
Figura 66: Cronoamperometría de reducción de un depósito sintetizado a 60 °C. Voltaje aplicado de 700 mV vs la referencia por 600 segundos.	101
Figura 67: Cronoamperometría de reducción de un depósito tratado térmicamente a 300 °C. Voltaje aplicado de 700 mV vs la referencia por 600 segundos.	102
Figura 68: Cronoamperometría de reducción de un depósito tratado térmicamente a 400 °C. Voltaje aplicado de 700 mV vs la referencia por 400 segundos.	102
Figura 69: Diagrama de Pourbaix del sistema cobre-agua. Concentración molar de cobre igual a 10^{-6} [M], a 25°C [65].	103

Índice de Imágenes

Imagen 1: Celda electroquímica enchaquetada.	36
Imagen 2: Tapa de teflón con cinco aperturas. (a) Vista superior y medidas de las aperturas. (b) Vista inferior.	36
Imagen 3: (a) Vista superior de la celda: (1) Electrodo de trabajo. (2) Electrodo de referencia. (3) Contraelectrodo. (4) Frita para ingreso de gases. (b) Vista del interior de la celda. (1) Electrodo de trabajo. (2) Electrodo de referencia. (3) Contraelectrodo.	37
Imagen 4: (a) Celda dentro de la caja metálica. (b) Exterior de la caja metálica. Los tres orificios son para entrada de cables.	38
Imagen 5: (1) Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata. (2) Capilar de Luggin.	39
Imagen 6: Tubo de cuarzo sellado con silicona de alta temperatura. (1) Entrada de gas. (2) Válvula de salida de gas. (3) Zona de almacenamiento de muestras.	41
Imagen 7: Sistema de vacío y de alimentación de argón. (1) Bomba de succión. (2) Colector de gases. (3) Válvula de argón. (4) Válvula de vacío.	41
Imagen 8: Horno tubular.	42
Imagen 9: (a) Vista externa de la celda de teflón. (b) Vista del electrodo de trabajo a través de la ventana.	43
Imagen 10: (1) Fuente de poder. (2) Luz acoplada a un radiador y un ventilador. (3) Caja oscura.	44
Imagen 11: Depósitos obtenidos en titanio, sintetizados a distintos potenciales (vs la referencia) (a) -850 , (b) -950 , (c) -975 , (d) -1.000 y (e) -1.050 [mV].	49
Imagen 12: Depósito irregular con zonas más delgadas (más claras) que otras a causa de un desprendimiento del material.	49
Imagen 13: Imágenes SEM de los depósitos sintetizados a diferentes potenciales en una superficie de titanio. Los potenciales son (a) -850 , (b) -950 , (c) -1.000 y (d) -1.050 [mV].mV, vs la referencia.	50
Imagen 14: Depósitos obtenidos en vidrio cubierto con FTO, sintetizados a distintos potenciales (vs la referencia) (a) -775 [mV], (b) -825 [mV], (c) -875 , (d) -925 [mV].	53

Imagen 15: Depósito desprendido durante una prueba de electrodeposición superior a una hora en un sustrato de titanio.....	55
Imagen 16: Depósito obtenido desprendido y suspendido en agua encima del sustrato después de una hora de electrodeposición a -875 mV vs la referencia en una solución con razón cobre:tiosulfato igual a 0,75:1 a pH 5.....	59
Imagen 17: Fragmentos de depósito sintetizado a 60°C por una hora, decantado en la solución.	62
Imagen 18: Depósitos sintetizados a pH 5, 25°C y tratados térmicamente por una hora a distintas temperaturas: (a) 200°C , (b) 300°C y (c) 400°C	62
Imagen 19: Aspecto de los depósitos (a) después del tratamiento térmico y (b) después del tratamiento de reducción.	65

1. Introducción

1.1 Situación climática: Contaminación y áreas de acción

En los últimos años la principal fuente para obtener energía a lo largo del mundo ha consistido en el uso extensivo de combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y sus derivados y el gas natural. Estos combustibles hasta el 2018 aportaban el 81% de la matriz energética global [1]. La utilización de estos combustibles en materia energética (transporte, industria, electricidad y calor) es responsable de al menos el 60% de las emisiones globales [2] de CO₂, gas que tiene la capacidad de retener la radiación solar y causar el efecto invernadero manteniendo el calor en la Tierra; además, debido a su abundancia en la atmósfera, es el que más contribuye al calentamiento del planeta [3].

Ante una situación climática donde es menester disminuir las emisiones de dióxido de carbono para evitar un incremento de la temperatura global que cause sequías severas en algunos lugares del planeta e inundaciones en otros [4], de modo que ocurrirían también catástrofes en los ecosistemas, se deben buscar soluciones factibles para mantener las economías nacionales al mismo tiempo que se recorta la contaminación mundial. Desde hace unos años se plantea reemplazar el uso de combustibles fósiles por otras fuentes de energía, donde el uso de energías renovables aparece como principal alternativa para reducir las emisiones asociadas a la producción de energía. Aquí las energías solar y eólica han aparecido como las opciones más atractivas siendo instaladas de manera creciente en diversos lugares del mundo [5]. Las cantidades de energías renovables instaladas hasta la fecha alcanzan un 10% de energía térmica, un 3% de transporte y un 26% de energía eléctrica, y estas tendencias van en incremento [6].

La energía que más crecimiento ha tenido hasta la actualidad es la energía solar fotovoltaica, registrándose en el 2016 un crecimiento del 50% de plantas fotovoltaicas instaladas [7], esto debido al abaratamiento del precio de la tecnología lo que ha hecho los paneles comercialmente disponibles [8].

Una de las principales limitaciones de las energías renovables es que muchas tecnologías son intermitentes, como por ejemplo la energía solar, eólica y mareomotriz. Es por este motivo que no se puede suplir toda la demanda energética en cada momento del día. Ante esto la respuesta es generar un sistema de almacenamiento de energía cuando estas tecnologías proveen un exceso de oferta energética y almacenarla para cuando la demanda supere la oferta de dicho instante. Otro problema es que muchas tecnologías están sujetas a lugares geográficamente favorables para cada tipo de energía, causando que la transmisión de la energía recolectada sea a través de largos tramos de cables o bien transporte de algún tipo de almacenamiento.

Dada la gran cantidad de energía que se tiene que suplir y que será recolectada se necesita un sistema de almacenamiento de energía que pueda manejar el ritmo creciente de instalación, ante lo cual aparecen variadas alternativas como sistemas de compresión de gases, bombeo de agua, el uso de diversas baterías [9] y la síntesis de hidrógeno, siendo las dos últimas las que tienen mayor potencial de transporte de energía, ante los otros sistemas que son estacionarios.

Las baterías han sido la alternativa inicial para el almacenamiento de energía, pero cuando se habla de almacenar energía a nivel industrial o gran escala, las tecnologías clásicas como las baterías de plomo-ácido, alcalinas y otras no son aptas para ser utilizadas por varios motivos [10], tanto como su costo de producción, la disponibilidad de las materias primas, pero también muy

relevante su densidad energética a nivel másico [11]. Las baterías de ion-litio han sido una alternativa más atractiva recientemente puesto que tienen densidades energéticas másicas mucho más altas que otro tipo de baterías, además de ser más livianas lo cual es relevante para su transporte [11]. Aun así, si bien se pueden utilizar estas baterías existen limitaciones para su instalación en larga escala, tales como la vida útil, el hecho de que con el paso de los ciclos de carga-recarga la batería se desgasta, y principalmente una densidad de potencia insuficiente para operar en sistemas eléctricos con picos de electricidad a cargar o descargar [11], como ocurre con la energía eólica cuando se registran velocidades de viento superiores a las promedio o cuando la demanda de electricidad aumenta en ciertos horarios.

La síntesis de hidrógeno es una alternativa que tiene su factibilidad en la capacidad de producir esta molécula mediante electrólisis, por lo que se puede aprovechar la electricidad de las energías renovables para sintetizar esta molécula que vendría a convertirse en un vector energético, o en otras palabras un combustible.

1.2 Uso de hidrógeno

El hidrógeno es una molécula que se encuentra en estado gas a temperatura ambiente y es elegida como combustible por su alta densidad energética y de potencia másica que es la mayor entre los combustibles [12], pero con una desventaja en cuanto a sus densidades volumétricas, como se ve en la Figura 1. Otra de las características que vuelve el hidrógeno atractivo es que al utilizarse para producir energía este produce agua, a diferencia de los combustibles convencionales que aportan dióxido de carbono al medio ambiente, por esto se habla de un “combustible verde”.

Para hacer uso del hidrógeno como combustible se han desarrollado tecnologías aptas para su utilización como son las celdas de combustible, que corresponden a celdas electroquímicas donde se alimenta hidrógeno y oxígeno (proveniente del aire) al dispositivo y se lleva a cabo la reacción inversa a la electrólisis del agua. Al realizarse esta reacción espontánea circula una corriente por el dispositivo la cual puede ser aprovechada para los distintos usos que se requieren.

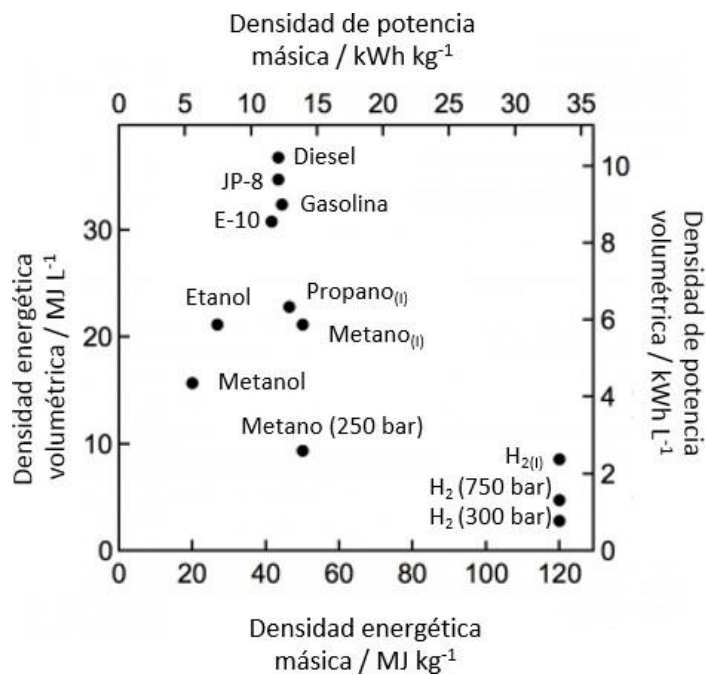


Figura 1: Comparación de densidades energéticas y de potencia entre distintos combustibles [12].

Las celdas de combustible han alcanzado un punto de desarrollo tecnológico donde se pueden comercializar y esto abre las oportunidades para su implementación a escala industrial, siendo así que las energías renovables se podrían almacenar como hidrógeno mediante un electrolizador y ser utilizadas a través de una celda combustible [13]. Además de su uso en almacenamiento de energía, la posibilidad de poder transportar el hidrógeno a través de cañerías o cilindros permite que se utilice en transporte, donde los vehículos tienen celdas de combustible como motores [13] y se reemplazarían los combustibles fósiles en otra área que aporta significativamente a la contaminación.

Otra motivación para utilizar hidrógeno es que la transformación de la energía química contenida en el combustible a electricidad es más eficiente que la combustión de diésel o de gas [14].

1.3 Producción de hidrógeno

Para que el hidrógeno sea realmente un combustible verde la forma en la que se obtiene debe ser a través de la electrólisis del agua. Reportado hasta el 2015 [15], el 95% del hidrógeno proviene de fuentes de carbono, como reformado de combustibles fósiles o de madera, pero estas metodologías producen CO₂ por lo que el objetivo principal de reducir las emisiones no se estaría llevando a cabo. Es por esto que se deben utilizar electrolizadores, que son dispositivos que consumen electricidad como fuente de energía para llevar a cabo una reacción no espontánea denominada electrólisis de agua o *water-splitting*.

En el mercado se encuentran disponibles electrolizadores con capacidades de producción de 100 [L h⁻¹] a 1.000 [L h⁻¹], y existen distintos tipos de electrolitos: alcalinos, de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés) y de estado sólido [16]. El hecho de que

existan los equipos a nivel comercial hace más factible el escenario donde las distintas áreas descritas puedan incorporar la tecnología que utiliza hidrógeno, ya que éste puede estar disponible.

Uno de los ejemplos de uso de un electrolizador con energías renovables es con paneles fotovoltaicos (PV), donde se han probado distintos esquemas de plantas piloto para producir hidrógeno [17]. En este escenario el electrolizador debe operar con un voltaje apropiado para producir hidrógeno, ante esto los paneles fotovoltaicos son forzados a operar fuera de sus condiciones óptimas de potencia, y dado que deben suplir pérdidas de voltaje intrínsecas de la celda como los sobrepotenciales necesarios para las reacciones y las pérdidas óhmicas, los paneles acoplados a los electrolizadores pierden más eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica produciendo hidrógeno que cuando operan de manera independiente [17].

Puesto que el utilizar paneles PV acoplados a un electrolizador comercial no se hace un uso eficiente de la energía solar se busca mejorar este escenario, donde una potencial respuesta se encuentra en las celdas fotoelectroquímicas (PEC).

Estos equipos son capaces de absorber directamente la luz solar y gracias a esta energía pueden llevar a cabo la reacción de *water-splitting*, y la energía absorbida desde el sol permite realizar la reacción con sobrepotenciales mucho más bajos y sin necesidad de un panel adicional [18]. Otra ventaja de estas celdas es que si no utiliza un panel adicional puede tener menos costos de construcción/inversión si los componentes de la celda son similares a los de un electrolizador comercial[18]. Se pueden utilizar paneles para proporcionar un potencial adicional, denominado *bias potential*, que consiste en aumentar el voltaje de celda con fuentes de energía externa para mejorar la transferencia de carga en el equipo. En este esquema los paneles fotovoltaicos pueden operar en voltajes más eficientes que con un electrolizador comercial, y por consiguiente la eficiencia de energía solar convertida a hidrógeno aumenta con respecto a la de un electrolizador [17].

Los principales componentes de una celda fotoelectroquímica son sus electrodos, los que permiten captar la energía solar. Estos electrodos están conformados a partir de materiales semiconductores que tengan capacidad de absorber luz solar, que tengan estabilidad y puedan catalizar las semi reacciones de la electrólisis del agua. Actualmente esta tecnología se encuentra bajo desarrollo, ya que aún no se encuentran materiales para los electrodos que cumplan todos los criterios técnicos y que puedan ser producidos comercialmente.

Dada la importancia que tienen los fotoelectrodos para el futuro de la producción de hidrógeno se decide enfocar este trabajo al estudio de la síntesis de un sulfuro de cobre para ser utilizado como fotocátodo. La razón de estudiar materiales para el fotocátodo yace en que es un área que no ha logrado encontrar semiconductores funcionales a diferencia de los fotoánodos, siendo estos materiales revisados en la sección 3.1 Fotoánodos y 3.2 Fotocátodos.

2. Fundamentos teóricos

2.1 Fundamentos de electroquímica

2.1.1 Reacciones de Reducción-Oxidación

Las reacciones químicas en las cuales la interacción entre las especies viene dada por un intercambio de electrones se denominan reducción cuando la especie capta electrones y oxidación cuando la especie cede electrones [19], donde las reacciones siempre ocurren de manera simultánea, dicho de otra forma, una especie capta electrones cuando otra los cede. Dado que ambas tienen que ocurrir en conjunto el proceso de reducción y de oxidación son denominados semi reacciones de una reacción global. Este tipo de reacciones se abrevian como “reacciones redox” por Reducción-Oxidación.

Una especie que varía su número de electrones a causa de cederlos o captarlos se dice que varía su estado de oxidación [19], de modo que los distintos estados de una especie antes y después de variar su estado de oxidación durante una reacción se denomina *par redox*.

Una semi reacción de reducción se representa por



donde $O_1|R_1$ es el par redox donde O_1 se reduce captando n electrones.

Una semi reacción de oxidación se representa por



donde $O_2|R_2$ es el par redox donde R_2 se oxida cediendo n electrones

Para las semi-reacciones anteriores se puede escribir una reacción redox global, donde R_2 cede n electrones y O_1 los capta ocurriendo la transformación:



Por convención en este trabajo todas las semi reacciones se escriben en su forma de reducción, teniendo siempre la especie del par redox en su forma oxidada como reactante y la forma reducida como producto, tal como en la ecuación (1).

2.1.2 Celda electroquímica

Las reacciones redox ocurren cuando el contacto entre las especies permite una transferencia de electrones, y por consiguiente pueden ocurrir en medios homogéneos, usualmente en soluciones. Existe una forma heterogénea en la cual pueden ocurrir estas reacciones y es a través de una superficie conductora de electrones que entregue un camino para que una molécula ceda sus electrones y otra los capte.

Una celda electroquímica es un sistema compuesto por dos superficies conductoras sumergidas en una solución iónica (capaz de conducir iones), denominada electrolito [20], que contiene las especies que pueden reaccionar. Estas superficies están unidas a través de un conductor externo a la solución, de manera que una corriente pueda fluir entre ellas.

La unión entre un conductor eléctrico y un conductor iónico se denomina electrodo [20]. En esta unión o interfase, es donde ocurren los fenómenos electroquímicos de una celda. El estado

inicial de la interfase del electrodo-solución es cuando las especies de la solución se adsorben al conductor, debido a la diferencia de cargas, causando la polarización del electrodo, como se muestra en la Figura 2. Existen iones solvatados adsorbidos mediante fuerzas de larga distancia, los cuales se dicen de adsorción no específica, y la existencia de estos iones definen la existencia de una región denominada capa difusa. Desde el lado de la solución, los iones adsorbidos al electrodo generan un efecto de capacitancia, o acumulación de carga, y dado que esto también ocurre del lado del electrodo, se denomina este fenómeno de doble capa, que representa una caída de potencial entre la solución al electrodo [21].

A causa de esta polarización, existen especies, denominadas electroactivas, que desde el electrolito llegan a la superficie y pueden intercambiar electrones a través del circuito externo establecido. El mecanismo de reacción será descrito en la sección 2.1.5.3 Mecanismo de reacción.

El electrodo donde una especie se oxida se denomina ánodo y donde se reduce se denomina cátodo. Estas nomenclaturas permiten que los procesos redox que ocurren en una celda electroquímica se nombren de procesos anódicos cuando son oxidativos y procesos catódicos cuando son reducciones.

El circuito externo está cerrado por la solución entre los electrodos donde los iones del electrolito se mueven para balancear las cargas del sistema como se representa en la Figura 3: Esquema de una celda compuesta de dos electrodos, en contacto con un electrolito, conectados por un cable por donde circulan los electrones.

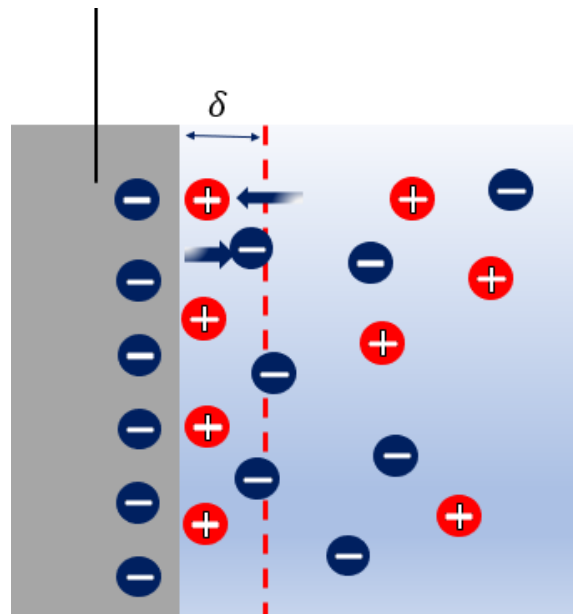


Figura 2: Cargas adsorbidas a una superficie metálica cargada, línea punteada determina la región de la doble capa difusa.

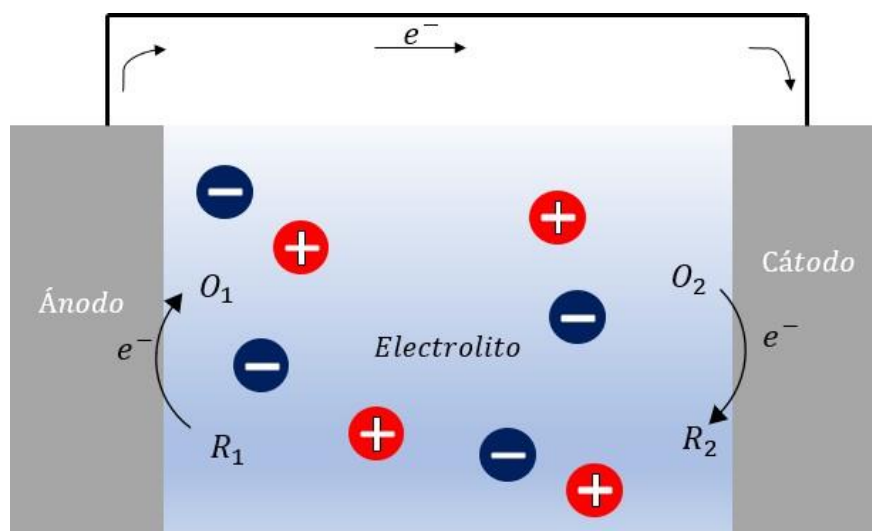


Figura 3: Esquema de una celda compuesta de dos electrodos, en contacto con un electrolito, conectados por un cable por donde circulan los electrones.

Al ser transportados los electrones por un circuito, estos dispositivos pueden producir trabajo eléctrico o bien se les puede ejercer un trabajo eléctrico, según la espontaneidad de la reacción o reacciones en la celda. Los criterios de espontaneidad serán revisados en la sección 2.1.3.

Ya sea que una celda produzca o se le aplique trabajo, existen dos tipos de celdas:

- i) Celdas galvánicas: Operan de manera espontánea y producen trabajo eléctrico. Las baterías son un tipo de celdas galvánicas.
- ii) Celdas electrolíticas: Operan de manera no espontánea y se les debe aplicar trabajo para que ocurra la reacción. Los procesos de síntesis electroquímicos son realizados comúnmente en este tipo de celdas. Los electrolizadores para producir hidrógeno son un ejemplo de celdas electrolíticas.

2.1.3 Termodinámica

Una reacción química ocurre cuando existe un cambio de estados energéticos de las especies tales como modificaciones estructurales, formación/ruptura de enlaces, etc.

Estos cambios pueden ocurrir de manera espontánea o no, lo cual se mide con la función de estado de energía libre del sistema, o energía libre de Gibbs (ΔG), la cual está medida en energía por unidad de mol:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

la cual depende de las funciones de estado de entalpía (ΔH en $[J \cdot \text{mol}^{-1}]$), de entropía (ΔS en $[J \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}]$) y la temperatura absoluta (T en $[K]$).

Cuando la variación de la energía libre de Gibbs es negativa, se dice que la reacción es espontánea y no lo es en el caso opuesto.

La energía libre de Gibbs está relacionada al trabajo útil a partir de la primera ley de la termodinámica, la definición de entalpía y la definición de entropía para un cambio reversible:

$$\Delta U = \bar{\delta}Q - \bar{\delta}W \quad (5)$$

donde U es la energía interna, $\bar{\delta}Q$ y $\bar{\delta}W$ son los diferenciales inexactos de calor y trabajo.

La entalpía se define como:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (6)$$

donde p es la presión y V volumen.

De la segunda ley de la termodinámica se cumple que:

$$T\Delta S = \bar{\delta}Q_{\text{rev}} \quad (7)$$

Además, el trabajo está compuesto por [22]:

$$W = W_{\text{útil}} - p\Delta V \quad (8)$$

Utilizando la ecuación (5), (6) y (7) en la ecuación (4) se obtiene:

$$\Delta G = -W_{\text{útil}} \quad (9)$$

En el caso de una reacción redox, se asume que la reacción ocurre a presión constante y un aumento de volumen despreciable. Para que estas reacciones ocurran debe haber un paso de electrones donde esta transferencia es capaz de generar un trabajo eléctrico, el cual se expresa como:

$$W_{\text{eléctrico}} = nF\Delta E \quad (10)$$

donde F es la constante de Faraday igual a 96.485 [mol - eq] y n el número de electrones que circula a través de una caída de potencial ΔE .

La caída de potencial está vinculada con la trayectoria de los electrones entre los puntos de donde éstos son extraídos hasta donde son captados.

En un sistema electroquímico el único trabajo útil es el trabajo eléctrico, por lo que de la ecuación (9) se concluye:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (11)$$

Es necesario notar que tanto la energía libre de Gibbs y la caída de potencial están asociados a las semi reacciones, y más específicamente, dentro de una celda electroquímica esta caída de potencial está definida entre los dos electrodos.

La energía libre de una reacción electroquímica global, como la ecuación (3), se puede calcular a partir de las ecuaciones (1) y (2), dadas sus energías libres ΔG_1 y ΔG_2 , respectivamente. Dado que la convención establece que todas las semi-reacciones se escriban como reducción (reacción inversa a la oxidación), la energía libre de la reacción global en la ecuación (3) donde pasan n electrones, se establece como:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (12)$$

Luego dividiendo la ecuación (12) por $-nF$, se puede reescribir en forma de potenciales según la ecuación (11):

$$\Delta E_{reacción} = \Delta E_1 - \Delta E_2 \quad (13)$$

Notando que cada semi reacción tiene un potencial asociado y que la caída de potencial global está dada por la diferencia de potenciales entre cada semi-reacción.

Con esto podemos ver cuándo una reacción redox es espontánea, recordando el criterio de la energía libre de Gibbs, cuando ésta es negativa, por la ecuación (11) el potencial es positivo, y en este escenario la reacción es espontánea.

Los potenciales de las reacciones y en particular de las semi-reacciones dependen de la actividad de las especies asociadas y la temperatura. Esto se deriva de la ecuación de la energía libre de Gibbs (tomando como ejemplo la ecuación (1)):

$$G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{R_1}}{a_{O_1}} \right) \quad (14)$$

donde R es la constante universal de los gases igual a $8,314 [J \cdot (mol \cdot K)^{-1}]$.

Nuevamente se puede dividir por $-nF$ y obtener la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) \quad (15)$$

Así como existe un valor de energía libre estándar (G°) a actividades igual a 1 y temperatura igual a 25°C , existe un potencial denominado potencial estándar (E°) bajo las mismas condiciones. Estos potenciales deben estar referenciados y la convención es que el 0 está fijado para el electrodo de hidrógeno estándar (EHE), cuya reacción se presenta en la sección 2.1.4, ecuación (21).

La energía libre de Gibbs representa el estado de unas especies con respecto al equilibrio, por lo cual el potencial de Nernst de una reacción es un equivalente a la energía libre de Gibbs en un sistema redox, determinando, a través de la medición del potencial eléctrico o voltaje, el estado de las especies en torno al equilibrio.

2.1.4 Diagramas de Pourbaix: Estabilidad potencial-pH

Un par de semi-reacciones redox ocurren conjuntamente cuando la diferencia entre sus potenciales es positiva. Así para saber qué reacciones ocurren cuando existen distintas especies se puede generar un diagrama de Pourbaix, el cual muestra regiones de estabilidad para distintos compuestos a distintos valores de potenciales que se pueden tener y distintas condiciones de pH. Las regiones de estabilidad están enmarcadas por rectas que están determinadas por condiciones de equilibrio de las especies.

Los diagramas de Pourbaix se construyen para un sistema con valores fijos de las concentraciones de las especies, exceptuando los protones en medio acuoso.

Las reacciones contempladas en los diagramas son:

i) Reacciones redox puras

En estas reacciones solo hay transferencia de electrones, y el potencial de la semi reacción no depende del pH.

El valor del potencial está dado por el potencial de Nernst y su representación en el diagrama es una recta horizontal, y por sobre ellas se encuentra la zona de estabilidad de la especie oxidada de la semi reacción y por debajo la forma reducida.

ii) Reacciones ácido-base puras

Se consideran ácidos y bases de Brønsted-Lowry donde hay transferencia de protones, por ende, son reacciones del tipo:



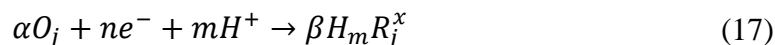
donde HA es el ácido y A^- es la base conjugada.

Estas reacciones no tienen un potencial redox asociado, ya que no hay un paso de electrones asociado. En el diagrama se representan como una recta vertical con un valor de pH igual al pK_A de la reacción. Hacia la izquierda se encuentra el ácido protonado y hacia la derecha la base conjugada.

iii) Reacciones redox y ácido-base

Para este tipo de reacciones existe una dependencia entre el potencial y el pH, la cual se deriva del potencial de Nernst.

Un ejemplo de estas reacciones se muestra como sigue:



donde el par redox es $O_j|H_m R_j^x$, se transfieren n electrones, se consumen m protones y la especie reducida tiene una carga x tal que $\beta \cdot x$ es equivalente a la carga neta del lado izquierdo de la ecuación ($m - n$), por el principio de electroneutralidad.

En la reacción anterior el potencial de Nernst está dado por:

$$E_{O_j|H_m R_j^x} = E^\circ_{O_j|H_m R_j^x} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{O_j}^\alpha \cdot a_{H^+}^m}{a_{H_m R_j^x}^\beta} \right) \quad (18)$$

Sabiendo que la expresión para el pH está dada por:

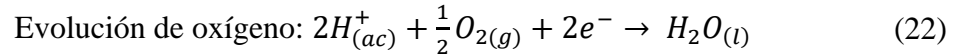
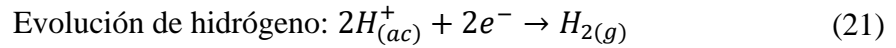
$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (19)$$

De la expresión de (18) es posible derivar el término logarítmico en (19), realizando un cambio de base y utilizando las propiedades del logaritmo:

$$E_{O_j|H_m R_j^x} = E^\circ_{O_j|H_m R_j^x} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_{O_j}}{a_{H_m R_j^x}} \right) - 2,3 \cdot m \frac{RT}{nF} pH \quad (20)$$

Y se obtiene una ecuación de la recta con pendiente igual a $-2,3 \cdot m \frac{RT}{nF}$. De manera similar a las otras reacciones la especie oxidada tiene su región de estabilidad por sobre la recta y la reducida por debajo, y hacia la izquierda hay un consumo de protones mientras que para la derecha existe una desprotonación.

Al trabajar en un medio acuoso dos reacciones relevantes son la evolución de hidrógeno (REH) y la evolución de oxígeno (REO). Estas reacciones determinan el campo de estabilidad del agua en el diagrama en la ecuación (21) y la reacción inversa a la evolución de oxígeno presentada, según la convención, como una semi-reacción de reducción en la ecuación (22).



Luego las ecuaciones de Nernst de cada semi reacción son

$$E_{H^+|H_2} = E^\circ_{H^+|H_2} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{1}{a_{H_2}} \right) - 2,3 \frac{RT}{F} pH \quad (23)$$

Para los gases ideales la actividad es igual a la presión parcial y asumiendo una presión parcial de 1 atmósfera, una temperatura de 25°C y sabiendo que el potencial estándar del hidrógeno es 0:

$$E_{H^+|H_2} = -0,0591pH \quad (24)$$

De manera similar y recordando que la actividad del solvente es igual a 1, la ecuación para la evolución de oxígeno es:

$$E_{H_2O|O_2} = 1,23 - 0,0591pH \quad (25)$$

Así el diagrama de Pourbaix que muestra el campo de estabilidad del agua se muestra en la Figura 4: Diagrama de Pourbaix que contiene las reacciones de evolución de oxígeno (línea punteada roja) y de evolución de hidrógeno (línea punteada verde). El espacio entre las líneas representa la región de estabilidad del agua y por sobre la línea roja el agua se descompone en oxígeno y protones, mientras que bajo la línea verde los protones se reducen a hidrógeno gaseoso..

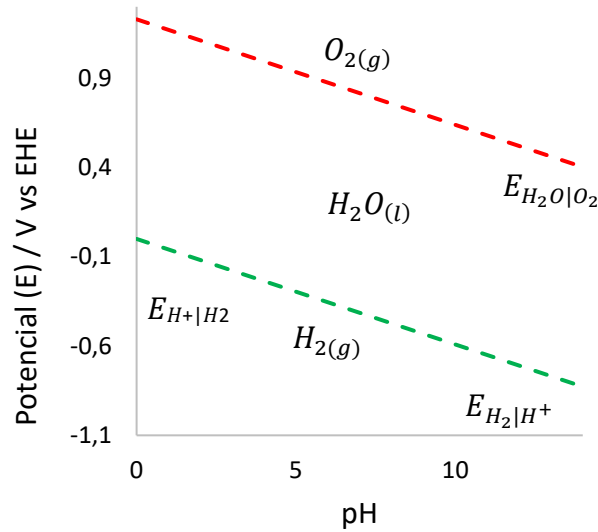


Figura 4: Diagrama de Pourbaix que contiene las reacciones de evolución de oxígeno (línea punteada roja) y de evolución de hidrógeno (línea punteada verde). El espacio entre las líneas representa la región de estabilidad del agua y por sobre la línea roja el agua se descompone en oxígeno y protones, mientras que bajo la línea verde los protones se reducen a hidrógeno gaseoso.

2.1.5 Cinética electroquímica

2.1.5.1 Ley de Faraday

La velocidad de reacción de una especie se cuantifica como la variación de su materia en el tiempo y, en particular en un sistema acuoso, esta variación se mide sobre su concentración.

Considerando la siguiente reacción reversible y elemental:



La expresión de velocidad de reacción para la especie R (r_R), en un volumen V constante, viene dada por la expresión:

$$r_R = k_i C_P - k_d C_R = \frac{1}{V} \frac{dN_R}{dt} \quad (27)$$

donde k_d es la constante cinética de la reacción directa, mientras k_i es la constante de la reacción inversa, C_R y C_P son las concentraciones molares de las especies R y P , respectivamente, y N_R equivale a los moles de R .

En una reacción electroquímica el consumo o producción de una especie electroactiva en un electrodo tiene asociado consigo el paso de una corriente (electrones cedidos o captados) en una celda [20]. De este hecho se plantea la Ley de Faraday, donde se plantea la proporcionalidad existente entre la carga (electrones) y la cantidad de materia reaccionada (moles) en el tiempo.

$$N_R^{rxn} = \frac{Q_{el}}{nF} \quad (28)$$

donde N_R^{rxn} son los moles reaccionados, Q_{el} es la carga eléctrica neta transferida asociada a la reacción, n equivale a los electrones transferidos por unidad de mol y F la constante de Faraday.

Si la ecuación (28) es diferenciada en función del tiempo se tiene:

$$\frac{dN_R^{rxn}}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dQ_{el}}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (29)$$

donde I es la corriente que circula por la celda en [A].

Dado que las reacciones en electrodos son reacciones heterogéneas, es decir, ocurren en la interfase electrodo/solución. Así se puede relacionar la concentración de las especies electroactivas con la ley de Faraday, mediante concentraciones superficiales (C^*) las cuales se obtienen de la expresión (29) al dividir los moles de la especie que reacciona en la interfase por un área A , equivalente al área de la superficie reactiva.

$$\frac{dC_R^{rxn,*}}{dt} = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (30)$$

donde $C_R^{rxn,*}$ es la concentración superficial de la especie R que reacciona e i es la densidad de corriente en [$A m^{-2}$].

Haciendo el análogo superficial del lado izquierdo de la ecuación (30) con la reacción volumétrica en (27), se entiende que la velocidad de reacción de una reacción electroquímica reversible es proporcional a la corriente.

2.1.5.2 Relación corriente-potencial: Ecuación cinética

La fuerza motriz de una reacción electroquímica es el gradiente de potencial causante que los electrones fluyan desde un estado energético mayor a uno menor, por lo que, en una celda, los electrodos tienen potenciales eléctricos favorables para que los electrones fluyan desde la especie que se oxida hacia la que se reduce, esto ilustrándose en la Figura 5.

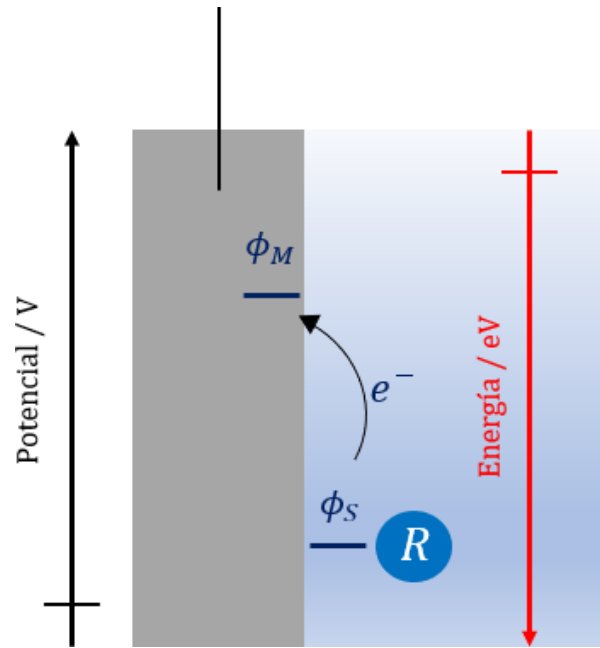


Figura 5: Especie R cediendo electrones a un electrodo metálico. ϕ_M y ϕ_S son los potenciales eléctricos del electrodo y de la especie en la solución, respectivamente, en [V]. $\phi_M > \phi_S$.

Si existe una diferencia de potencial que gatilla una reacción electroquímica, el potencial debe estar vinculado a la cinética de la reacción, por consiguiente, a la corriente. Usando la ecuación (27) y (30), asumiendo una concentración superficial, se puede ver para una reacción como (1), reversible en la práctica, que su cinética queda representada y vinculada a la corriente neta como lo muestra la ecuación (31)

$$k_{Ox}C_{R_1}^* - k_{Red}C_{O_1}^* = \frac{i_{neta}}{nF} \quad (31)$$

Donde k_{Ox} y k_{Red} son las constantes cinéticas para la oxidación y reducción, respectivamente, análogo a las constantes directas e indirectas en una reacción molecular.

Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la corriente neta es igual a cero, en ese escenario, las concentraciones superficiales son iguales a las del seno de la solución [20].

$$k_{Red}C_{R_1} - k_{Ox}C_{O_1} = 0 \quad (32)$$

Reordenando la ecuación (32), aplicando la función $\frac{RT}{nF} \ln(\)$ y sumando el potencial estándar se obtiene

$$E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_{Red}}{k_{Ox}}\right) = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{O_1}}{C_{R_1}}\right) \quad (33)$$

Recordando que esta situación se tiene en condiciones de equilibrio, se puede ver fácilmente que el lado derecho de la ecuación corresponde a la ley de Nernst, que debe cumplirse en las

condiciones mencionadas. El lado izquierdo iguala al potencial de Nernst en estas condiciones, lo que significa que podemos denominar dicho miembro de la ecuación como un potencial.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_{Red}}{k_{Ox}} \right) \quad (34)$$

Si se tienen condiciones estándar entonces las constantes cinéticas deben ser iguales de modo que $E = E^\circ$. En dichas condiciones se denomina la constante estándar k° igual al valor de ambas constantes.

De la ecuación (34) se puede tener

$$E - E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_{Red}}{k^\circ} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k^\circ}{k_{Ox}} \right) \quad (35)$$

Ecuación que puede ser derivada con respecto al potencial E [20]

$$1 = \frac{RT}{nF} \frac{d}{dE} \ln \left(\frac{k_{Red}}{k^\circ} \right) + \frac{RT}{nF} \frac{d}{dE} \ln \left(\frac{k^\circ}{k_{Ox}} \right) \quad (36)$$

Luego ambos términos deben sumar 1, denominando el primero término del lado derecho de la ecuación coeficiente de transferencia de carga reductivo y el otro coeficiente de transferencia de carga oxidativo. El primero se representa bajo el símbolo α y el segundo $1 - \alpha$. Así se hace referencia a α solamente como el coeficiente de transferencia de carga.

Integrando la ecuación **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y reordenando, se puede encontrar una expresión para las constantes cinéticas:

$$k_{Red} = k^\circ \exp \left(\frac{-\alpha RT}{nF} (E - E^\circ) \right) \quad (37)$$

$$k_{Ox} = k^\circ \exp \left(\frac{(1 - \alpha) RT}{nF} (E - E^\circ) \right) \quad (38)$$

Con estas expresiones se puede encontrar una relación entre la corriente neta y el potencial reemplazándolas en la ecuación (31)

$$i_{neta} = nFk^\circ \left\{ - \exp \left(\frac{-\alpha RT}{nF} (E - E^\circ) \right) C_{O_1}^* + \exp \left(\frac{(1 - \alpha) RT}{nF} (E - E^\circ) \right) C_{R_1}^* \right\} \quad (39)$$

En la ecuación (39) podemos reconocer que cada término asociado a las velocidades son densidades de corriente, el término de la corriente asociada al proceso de reducción se denomina densidad de corriente catódica (i_c) y el asociado al proceso de oxidación se denomina densidad de corriente anódica (i_a).

En condiciones de equilibrio la corriente neta es igual a cero, pero al igual que en una reacción molecular, no implica que no exista reacción, si no que la velocidad de la reacción inversa y directa

es igual. De esta manera entendemos que existe una corriente que circula en el equilibrio, la cual se deriva a partir de la ecuación (39) cuando el potencial $E = E_{eq}$.

Reconociendo que tanto la densidad de corriente catódica como la anódica son iguales, basta tomar uno de los términos cuando el potencial es el potencial de equilibrio para tener el valor de la corriente que circula en estas condiciones

$$i_c(E_{eq}) = -nFk^\circ \exp\left(\frac{-\alpha RT}{nF}(E_{eq} - E^\circ)\right) C_{O_1} \quad (40)$$

De la ecuación de Nernst se obtiene

$$\frac{C_{O_1}}{C_{R_1}} = \exp\left(\frac{RT}{nF}(E_{eq} - E^\circ)\right) \quad (41)$$

Elevando dicha expresión por $-\alpha$ y reemplazando en (40)

$$i_0 = -nFk^\circ C_{O_1}^{(1-\alpha)} C_{R_1}^\alpha \quad (42)$$

Luego la corriente descrita en (42) se denomina densidad de corriente de intercambio, cuyo valor es más fácil de medir que la constante cinética estándar k° . Luego incorporando este valor a la ecuación (39) se puede independizar la ecuación de los potenciales estándar y utilizar potenciales de equilibrios

$$\frac{i_{neta}}{i_0} = \left\{ -\exp\left(\frac{-\alpha RT}{nF}(E - E^\circ)\right) \frac{C_{O_1}^*}{C_{O_1}^{(1-\alpha)} C_{R_1}^\alpha} + \exp\left(\frac{(1-\alpha)RT}{nF}(E - E^\circ)\right) \frac{C_{R_1}^*}{C_{O_1}^{(1-\alpha)} C_{R_1}^\alpha} \right\} \quad (43)$$

Utilizando el mismo argumento descrito para obtener (42) los términos $C_{O_1}^{(1-\alpha)} C_{R_1}^\alpha$, estos se pueden reemplazar

$$i_{neta} = i_0 \left\{ -\exp\left(\frac{-\alpha RT}{nF}(E - E_{eq})\right) \frac{C_{O_1}^*}{C_{O_1}} + \exp\left(\frac{(1-\alpha)RT}{nF}(E - E^\circ)\right) \frac{C_{R_1}^*}{C_{R_1}} \right\} \quad (44)$$

Así la ecuación (44) es la ecuación de Butler-Volmer, o ecuación de corriente-sobrepotencial, donde el sobrepotencial se denomina con el símbolo $\eta = E - E_{eq}$, y equivale al gradiente de potencial necesario para producir una reacción electroquímica, este se puede vincular a la Figura 4, donde el potencial del electrodo ($\phi_M = E$) permite el flujo de electrones desde la especie que tiene su propio potencial inicial de reposo ($\phi_S = E_{eq}$).

Es necesario destacar que el potencial E se denomina también potencial aplicado, puesto que es aquel potencial que se establece para tener cierta corriente, es decir, cierta tasa de reacción.

Se establece la convención de que cuando el potencial aplicado es mayor al potencial de equilibrio el valor de $\eta > 0$, el proceso que ocurre principalmente es el proceso de oxidación o anódico, donde el valor de la corriente neta es positivo y esto se ve de la ecuación (44). Cuando $\eta < 0$, el valor de la corriente neta es negativo y se asocia a un proceso catódico.

2.1.5.3 Mecanismo de reacción

El mecanismo de una reacción electroquímica consta de dos etapas principales:

(1) Transporte de la especie electroactiva desde el seno de la solución hacia la superficie.

Como se notaba antes, la concentración relevante al momento de la reacción es aquella de la superficie de la especie electroactiva en el electrodo. Esta concentración es igual a la del seno de la solución cuando se encuentra en equilibrio, pero cuando ocurre una reacción en superficie las especies electroactivas disminuyen su concentración, generando un gradiente entre la superficie del electrodo y el seno de la solución, cuya extensión espacial se denomina capa límite, provocando así un transporte de materia. Este esquema se representa en la Figura 6.

Dado que muchas especies en solución son especies cargadas, adicionalmente existe un transporte asociado al campo eléctrico ejercido en el electrolito, lo cual se traduce en un gradiente de potencial. Las especies cargadas son afectadas por este campo y durante el flujo de la corriente por el circuito externo para mantener la carga en la solución los iones se movilizan, siendo este transporte conocido como migración. Este tipo de transporte causa que los cationes migren hacia el cátodo (superficie negativa) y que los aniones migren hacia el ánodo (superficie positiva).

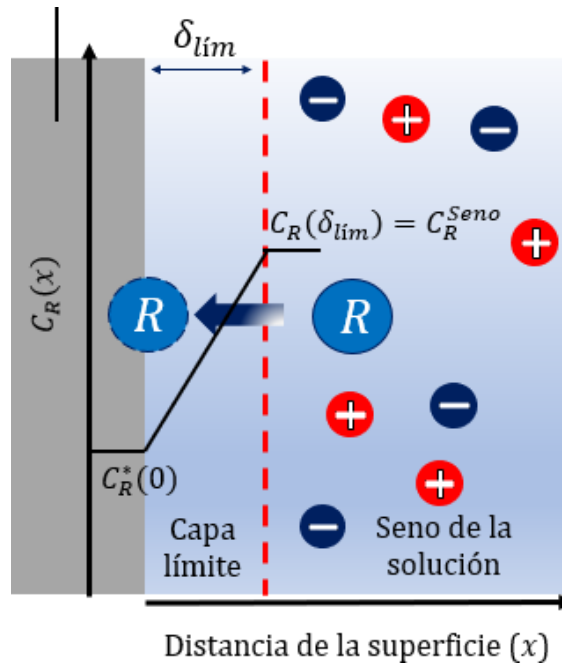


Figura 6: Transporte de la especie R desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. La línea negra representa un perfil de concentraciones en el eje espacial x . La línea roja representa la extensión de la capa límite, cuyo grosor es δ_{lim} .

El transporte de una especie en el electrolito se caracteriza a través de la ecuación de Nernst-Planck

$$J = -D\nabla C_{R_i} + C_{R_i} \cdot \vec{v} - \frac{z_{R_i} F}{RT} D C_{R_i} \nabla \phi \quad (45)$$

donde J es el flux de la especie R_i que se transporta desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, en $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$, D corresponde al coeficiente de difusión de la especie R_i en el electrolito, en $[(m \cdot s)^{-1}]$, ∇C_{R_i} corresponde al gradiente espacial de la concentración, \vec{v}

corresponde a la velocidad asociada a la advección en la solución en $[m s^{-1}]$, z_{R_i} corresponde a la carga del ion y $\nabla\phi$ corresponde al gradiente de potencial en la solución, en $[V]$.

Para un transporte en una dimensión se tiene:

$$J = -D \frac{\partial C_{R_i}}{\partial x} + C_{R_i} \cdot v(x) - \frac{z_{R_i} F}{RT} D C_{R_i} \phi(x) \quad (46)$$

En una solución estática el término de la advección se desprecia, y queda la expresión dependiente de la difusión, que corresponde a la ley de Fick y de la migración.

Se define el término movilidad iónica u_i

$$u_i = \frac{z_i F}{RT} D \quad (47)$$

Y para los distintos iones en solución se puede definir el número de transporte

$$t_i = \frac{|z_i| u_i C_i}{\sum_j |z_j| u_j C_j} \quad (48)$$

Que representa el aporte total de una especie cargada al balance de cargas dentro de la solución. Cuando existen iones no reactivos, cuyos números de transferencia son altos, lo cual puede deberse a una alta movilidad o a una alta concentración, éstos aportan la mayoría del balance de cargas por migración, haciendo que las especies reactivas se transporten principalmente por transferencia de masa, y así en la ecuación (46) se desprecia el término por migración. La adición de este tipo de iones se denomina electrolito de soporte.

Así, para la especie reactiva se puede asumir un perfil lineal para el flux, pudiéndose representar el transporte de la siguiente manera

$$J = -D \frac{(C_R^* - C_R^{Seno})}{0 - \delta_{lim}} = D \frac{(C_R^* - C_R^{Seno})}{\delta_{lim}} \quad (49)$$

(2) Transferencia del electrón desde la especie electroactiva hacia el electrodo en su superficie.

La especie electroactiva siempre se encuentra solvatada en el electrolito, por lo que se puede describir como un compuesto de coordinación, con ligandos de solvente que rodean al compuesto activo.

La transferencia del electrón puede ocurrir en dos escenarios, como fue descrito por la teoría de Marcus [21], una transferencia de esfera externa, o de esfera interna. En la transferencia de esfera externa el compuesto tiene una interacción lejana con la superficie del electrodo, siendo separado por una capa de solvente, por esto el ambiente de la especie electroactiva es similar al del seno de la solución. En este caso la interacción electrodo/especie es débil y el material del electrodo no influye fuertemente en la cinética [21]. Para la transferencia de esfera interna existe una interacción fuerte de la especie electroactiva y la superficie del electrodo. Esta interacción proviene

de una adsorción fuerte entre la superficie y al menos uno de los ligandos, por esto la naturaleza química del electrodo tiene un efecto en la cinética de la reacción [21].

2.1.5.4 Etapa limitante

De las etapas mencionadas se puede ver que cada una tiene su propia fenomenología, y por consiguiente su propia cinética. Dependiendo de las condiciones del sistema puede ser que una etapa sea más lenta que la otra, y por consiguiente sea la etapa que limite y dicte la velocidad de la reacción total.

Cuando la especie electroactiva siempre está disponible en la superficie y el paso del electrón desde el reactivo al electrodo es muy lento, se dice que la etapa que controla es la de transferencia de carga. Esto ocurre en escenarios tales como cuando la interacción entre el electrodo y la especie es muy débil o si el electrodo es un mal conductor, puesto que supondrá una gran resistencia eléctrica al sistema. Sistemas con alta concentración aseguran la disposición de la especie electroactiva para reaccionar.

Cuando controla la etapa de transferencia de carga la cinética de la reacción, descrita por la ecuación de Butler-Volmer, esta se modifica anulando los cocientes de las concentraciones de las especies, puesto que al haber una alta disponibilidad del compuesto la concentración del seno de la solución es prácticamente igual a la de la superficie en el electrodo, luego la ecuación queda como se muestra

$$i_{neta} = i_0 \left\{ -\exp\left(\frac{-\alpha RT}{nF}(E - E_{eq})\right) + \exp\left(\frac{(1 - \alpha)RT}{nF}(E - E^\circ)\right) \right\} \quad (50)$$

Cuando la difusividad de la especie electroactiva es muy baja o existe una baja concentración del reactivo, a medida que este se vaya consumiendo en la superficie del electrodo, se empezará a generar un gradiente de concentración y la transferencia de materia se puede volver la etapa limitante.

Al haber control por transferencia de masa la cinética de la reacción está dictado por la velocidad a la que el reactivo que llegue a la superficie. Luego la ley de Fick se puede vincular a la ley de Faraday:

$$J = D \frac{(C_R^* - C_R^{SenO})}{\delta_{lim}} = \frac{i}{nF} \quad (51)$$

Cuando el consumo de la especie en la superficie es suficientemente rápido, la concentración en la superficie se vuelve virtualmente cero, luego el flux de la especie es máximo y se alcanza una velocidad límite de reacción, la cual se refleja en una corriente límite para el sistema (i_l).

$$\frac{i_l}{nF} = D \frac{(-C_R^{SenO})}{\delta_{lim}} \quad (52)$$

Sabiendo que existe este escenario límite, la ecuación de Butler-Volmer puede modificarse cuando existe control por transferencia de masa, obteniendo el cociente de las concentraciones con una relación entre la corriente, la corriente límite y los flux asociados:

$$\frac{\frac{i}{nF}}{\frac{i_l}{nF}} = \frac{D \frac{C_R^* - C_R^{Seno}}{\delta_{lim}}}{D \frac{(-C_R^{Seno})}{\delta_{lim}}}$$

$$\frac{i}{i_l} = \frac{C_R^* - C_R^{Seno}}{-C_R^{Seno}}$$

$$\frac{C_R^*}{C_R} = 1 - \frac{i}{i_l} \quad (53)$$

Esta expresión puede aplicarse para ambas ramas de la ecuación, al existir una corriente límite para la reacción en sentido catódico ($i_{l,c}$) y para el sentido anódico ($i_{l,a}$)

$$i_{neta} = i_0 \left\{ -\exp\left(\frac{-\alpha RT}{nF}(E - E_{eq})\right) \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha)RT}{nF}(E - E^\circ)\right) \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \right\} \quad (54)$$

2.1.6 Electrodeposición

Cuando el producto de la semi-reacción es un compuesto no soluble este precipita en la superficie del electrodo (sustrato), formando una fase sólida. El crecimiento de este producto se denomina electrodeposición, y usualmente se utiliza para la recuperación de metales a través de la reducción de sus cationes en solución para tener un cátodo del metal.

El mecanismo de formación de la fase sólida, descrito desde el punto de vista de la formación de una película metálica, ocurre cuando un ion metálico se reduce la superficie, adsorbiéndose y permitiendo que el siguiente ion metálico reaccione encima, así se forman agrupaciones de átomos adsorbidos o *clusters*, los cuales al alcanzar un tamaño crítico se estabilizan y se conforman como un núcleo. Este núcleo da paso al crecimiento de un cristal y así, dada una buena distribución de estos núcleos en el sustrato, se puede formar un crecimiento de una película del producto deseado [23].

El criterio energético de la formación de un núcleo se puede ver por un balance de las energías de formación de la agrupación, a través de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \sigma S_c - \frac{\Delta\mu V}{V_m} \quad (55)$$

donde σ es la tensión interfacial de la agrupación, S_c es el área de la nueva fase, $\Delta\mu$ es el potencial químico, V es el volumen de la agrupación y V_m el volumen molar del producto.

En la ecuación (55) se ve una contribución positiva de la energía superficial que debe ser vencida por la energía volumétrica, impulsada por el potencial químico. Esta ecuación es válida para cualquier formación de un núcleo. Se ve que, si la formación del núcleo ha de ocurrir espontáneamente, el cambio del potencial químico debe ser positivo, de manera que ΔG sea negativo.

En el caso de la electrodeposición, el potencial químico es un potencial de reducción, o mejor dicho un potencial eléctrico, caracterizado por el sobrepotencial [23]:

$$\Delta\mu = \frac{\eta}{nF} \quad (56)$$

Existen dos tipos de nucleaciones: homogéneas y heterogéneas.

La primera ocurre en una solución donde se forman las agrupaciones de los iones y los núcleos por sobresaturación. En el caso de la electrodeposición la nucleación es heterogénea, y ocurre sobre la superficie mencionada del sustrato.

Dentro de la nucleación heterogénea se da lugar a que existan dos tipos: en dos dimensiones y en tres dimensiones. Una nucleación en dos dimensiones ocurre por capas atómicas, mientras que la nucleación de tres dimensiones da origen a estructuras distintas a una capa con distintos volúmenes dependiendo de la geometría de la fase [23].

En una nucleación heterogénea existe un proceso de adsorción de las moléculas (soluta) que formarán el núcleo. Por esta adsorción existe una variación en la energía superficial ya que existen tres interfases relevantes en el proceso: solución-sustrato, solución-soluta adsorbido y soluto-sustrato. Como inicialmente existía solamente la interfase solución-sustrato, la creación de esta nueva interfase conlleva este cambio energético.

La energía interfacial total de este nuevo sistema es

$$\sigma = \sigma_{adsorción} + \sigma_{soluta-solución} + \sigma_{sustrato-solución} \quad (57)$$

Se define un cambio energético superficial

$$\Delta\sigma = 2\sigma - \sigma_{adsorción} \quad (58)$$

El cual es un valor útil para describir los escenarios favorables en los que sí se forman los núcleos.

Los criterios que hacen posibles la formación de un núcleo dependen del cambio energético que ocurre en la interfase. Cuando $\Delta\sigma < 0$, se tiene un caso donde la adsorción del soluto en el sustrato es fuerte, y en estos escenarios se requiere un sobrepotencial alto para que ocurra la nucleación y se tiene un crecimiento de dos dimensiones. Cuando $\Delta\sigma > 0$ la nucleación ocurre a sobrepotenciales bajos, y se genera un crecimiento de tres dimensiones [23].

Estos criterios llevan a distintos mecanismos de crecimiento [23] propuestos que describen distintas morfologías de depósitos:

- i) Volmer-Weber: Cuando la adhesión es débil ($\Delta\sigma > 0$), existe crecimiento de núcleos en tres dimensiones, los cuales crecen de manera discreta y como islotes que forman la película cuando se contactan.
- ii) Frank-Van-der-Merwe: Ocurre cuando hay adhesión fuerte, de manera que se forman núcleos de dos dimensiones los cuales forman monocapas, en las cuales se crean los siguientes núcleos.

iii) Stranski-Krastanov: Se tiene un crecimiento de núcleos de dos dimensiones inicialmente, pero dependiendo del grosor de la película se empiezan a formar núcleos de tres dimensiones, lo cual se explica a través de esfuerzos internos que se crean en monocapas sucesivas.

2.2 Semiconductores

2.2.1 Estructura electrónica de los semiconductores

Los semiconductores son compuestos sólidos caracterizados por una conductividad eléctrica intermedia entre un conductor y un aislante. Este comportamiento (y muchas de sus propiedades) se explica a través de su estructura electrónica, la cual viene dada por los enlaces moleculares que forman las moléculas que conforman el sólido.

Al superponerse los orbitales de más de un par de átomos se empiezan a generar diversos niveles de energía, tal como cuando dos átomos superponen sus orbitales y generan un nivel energético enlazante y un nivel antienlazante. A medida que aumenta el número de átomos y de orbitales que se solapan se generan mayor número de niveles energéticos [24].

Cuando el número de átomos que interactúa de la manera descrita aumenta de un cierto nivel se genera una cantidad de estados energéticos con diferencias energéticas infinitesimales, generando un continuo de niveles energéticos. Este continuo de niveles se denomina una banda electrónica. Cada banda está conformada por estados de baja energía (enlazantes) y de alta energía (antienlazantes).

Considerando que la interacción más relevante en los átomos viene dada en por los orbitales de valencia, donde se tiene una región ocupada por electrones denominada banda de valencia (BV) y otra vacía denominada banda de conducción (BC). Un electrón excitado de la región llena de la banda de valencia puede saltar a la región vacía y es en ese punto donde puede moverse libremente en los diversos estados energéticos [24]. Cuando un electrón excitado pasa de una banda a otra, queda un estado energético vacío en la banda de valencia, lo cual se denomina vacancia [25].

En los metales la banda de conducción se encuentra solapada con la banda de valencia, de manera que una baja magnitud de energía causará que los electrones pasen de una banda a otra. En cuanto a los semiconductores los niveles energéticos de la banda de conducción y de valencia es significativo, por lo cual la energía que requiere un electrón para pasar de una banda a otra no es despreciable como en los metales. El mínimo valor de energía que requiere un electrón para realizar este paso de bandas se denomina ancho de banda o *bandgap* (E_g), y su valor varía entre distintos semiconductores.

Se define el potencial o nivel de Fermi (E_F) el valor energético donde la probabilidad de encontrar un electrón es del 50%. Bajo el nivel de Fermi es probable que existan niveles energéticos llenos y por sobre es probable que los niveles estén vacíos, siendo así el nivel de Fermi un promedio energético de regiones con y sin electrones [25].

Los semiconductores pueden tener electrones libres en la banda de conducción y vacancias en la banda de valencia. Estos se denominan transportadores de carga o *charge carriers*.

En ciertos semiconductores hay átomos que aportan vacancias a la banda de valencia o aportan electrones a la banda de conducción, cuando esto ocurre y la concentración de electrones libres aumenta entonces se dice que se tiene un semiconductor tipo-n, y cuando se tiene un aumento de vacancias, se dice que es un semiconductor tipo-p. La adición de átomos distintos que cambien las concentraciones de los transportadores de carga del semiconductor inicial se denomina dopaje.

En la Figura 7 se esquematizan los niveles energéticos de las bandas de los distintos tipos de semiconductores.

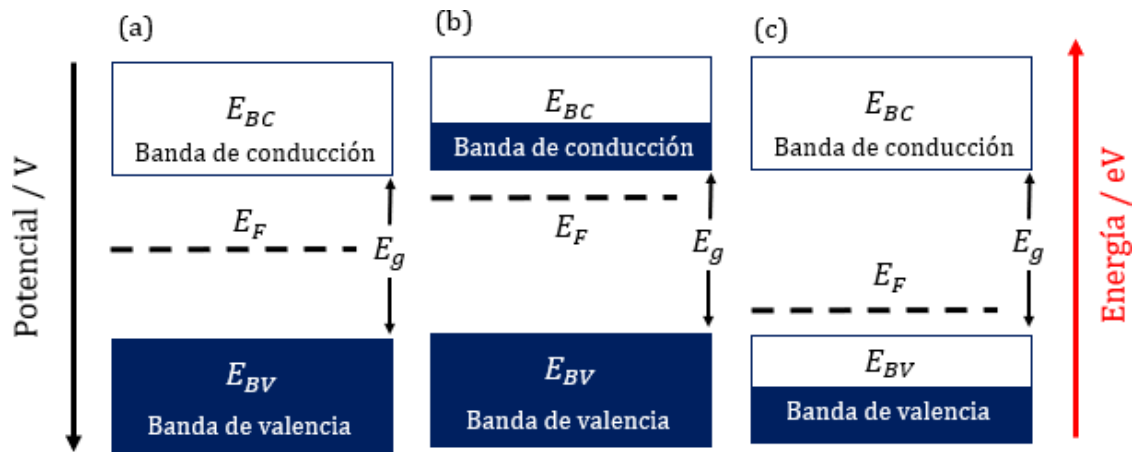


Figura 7: Esquema de niveles energéticos de las bandas en (a) un semiconductor sin dopar, (b) un semiconductor tipo-n y (c) un semiconductor tipo-p. Las regiones azules representan presencia de electrones.

2.2.2 Absorción de luz

Los semiconductores tienen la capacidad de absorber la energía de fuentes luminosas, la cual permite que los electrones de la banda de valencia se exciten. Cuando la energía absorbida es suficiente para cubrir el ancho de banda, los electrones pueden pasar a la banda de conducción.

Los valores energéticos de las bandas no son constantes, para ciertos semiconductores existen puntos mínimos de energía en la banda de conducción y puntos máximos en la banda de valencia. Es importante saber que los electrones en dichos estados energéticos tienen valores de momento dados.

Cuando un electrón pasa de una banda a otra absorbiendo energía, si los puntos energéticos mínimos y máximos de las bandas están alineados en cuanto a momento, el paso del electrón o la transición será más probable y se denomina transición directa. Cuando no se tiene esta coincidencia en el momento de los puntos mínimos y máximos de los estados energéticos el electrón requiere una energía adicional ya que los fotones tienen muy poco momento, y dependen de una vibración en la estructura cristalina o un fonón [18]. Esta transición con cambio de momento se denomina transición indirecta y es menos probable a ocurrir solo con absorción lumínica.

2.2.3 Interfase semiconductor-electrolito: Espacio de carga y equilibrio

Así como existe una caída de potencial en la interfase metal-electrolito debido a la doble capa que se forma, en los semiconductores existe una variación adicional de potencial, que se da dentro del mismo sólido.

Dado que el potencial de la superficie del semiconductor y el potencial del electrolito son distintos, resultan en una discontinuidad en la interfase y provoca un proceso de balance de cargas de manera que exista una continuidad del potencial en el espacio.

Para equilibrar los potenciales el semiconductor entrega o acepta electrones en su superficie desde el seno de la fase, es decir, en la interfase hay concentraciones distintas de los transportadores de carga que en el seno del semiconductor. Este proceso genera distintas densidades de carga en el semiconductor desde una zona constante (seno del semiconductor) hasta una región donde empieza a variar la densidad de carga hasta la interfase, tiene un efecto en el perfil de potenciales dentro del semiconductor y por consiguiente en los niveles energéticos en función de la distancia. Esta variación de niveles de energía causa que exista un perfil de energía (y potencial) que se denomina curvado de bandas, y se esquematiza en la Figura 8. La región espacial en la cual existe esta variación de densidad de carga se denomina espacio de carga (*space charge region*) o capa de vaciado (*depletion layer*).

Dado que el potencial de la solución está dado por las concentraciones de las especies electroactivas, tal como es descrito en el potencial de Nernst, en la solución también habrá redistribución de cargas de manera que se contribuya a alcanzar este equilibrio de potencial en la interfase. En la Figura 8 se muestra el proceso de balance de cargas en el espacio.

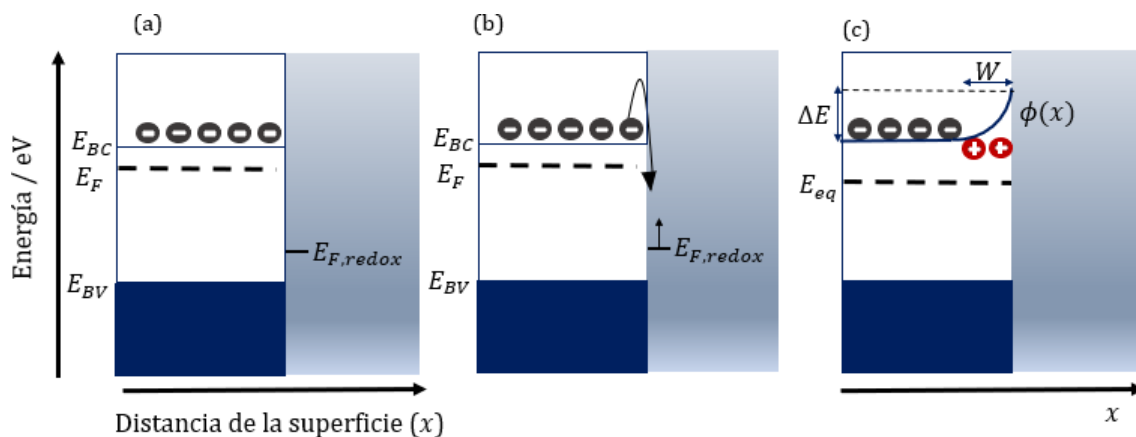


Figura 8: Formación del espacio de carga para un semiconductor tipo-n. (a) Semiconductor en estado neutro. (b) Electrones libres de la banda de conducción se van a estados superficiales para equilibrar la carga con la solución que también modifica su energía. (c) Se genera un espacio de carga de ancho W donde el curvado de bandas está dado por una función de potencial en el espacio $\phi(x)$, además se logra un nivel de equilibrio E_{eq} .

2.3 Celda fotoelectroquímica

El funcionamiento de una celda fotoelectroquímica se basa en aprovechar el efecto de absorción de luz que poseen los semiconductores para generar pares de electrones-vacancias en las bandas de conducción y valencia respectivamente, y que estos transportadores que tengan un

potencial apropiado para producir una semi-reacción de oxidación o reducción según el electrodo en el cual se use el semiconductor.

Los electrodos de una celda fotoelectroquímica se denominan fotoánodo y fotocátodo, donde ocurren las semi-reacciones de oxidación y reducción al igual que en una celda electroquímica normal. El potencial de un transportador de carga depende de la banda en la que se encuentre, por consiguiente, los electrones libres para poder reducir una especie en un fotocátodo deben tener un potencial de reducción menor al potencial de equilibrio que la especie que se va a reducir, y de manera análoga en el fotoánodo el potencial de la vacancia en el fotoánodo debe tener un potencial mayor que la especie que se va a oxidar.

Una semi-reacción de oxidación en un semiconductor se representa como



Mientras que una reducción se representa como



Durante el proceso de iluminación los fotones absorbidos por el semiconductor deben tener la energía suficiente para que los electrones realicen la transición de la banda de valencia a la de conducción, generando el par de transportadores, es decir, deben aportar al menos una energía equivalente al bandgap. Esto añade otra restricción a la elección de un semiconductor para poder llevar a cabo cierta semi-reacción, junto con la posición energética de sus bandas, puesto que semiconductores con anchos de banda muy grandes requerirán fotones mucho más energéticos.

Cuando el semiconductor absorbe los fotones y se generan los transportadores se modifica el nivel de Fermi, que en el semiconductor y el electrodo metálico es igual, puesto que están conectados por un cable externo donde no se asume caída de potencial [18], donde esta variación en el nivel de Fermi viene dado por los nuevos electrones que aparecen en la banda de conducción, y que llevan a disminuir el curvado de las bandas, lo cual puede ser beneficioso para generar un gradiente de potencial [18]. Este nuevo nivel de Fermi se presenta en el espacio de carga, modificando el potencial de los electrones y las vacancias según su distancia del seno del semiconductor, donde el potencial se asocia a sus bandas respectivas, y se denomina cuasi-nivel de Fermi. La diferencia entre el nivel de Fermi generado por la iluminación y el caso de oscuridad se denomina fotovoltaje interno.

En el caso de un semiconductor tipo-n el cuasi-nivel de Fermi para los electrones es prácticamente el mismo de la banda de conducción, dado que en este tipo de semiconductores la concentración de electrones es abundante y, por consiguiente, los electrones nuevos generados por la iluminación no modifican significativamente el nivel energético, no siendo así el caso con las vacancias en la banda de valencia, ya que aquellas que se generen realizan un cambio notorio y por ende su energía en el espacio de carga es muy distinto al seno del semiconductor. Son estas vacancias en un semiconductor tipo-n las que tienen el potencial de captar electrones o, dicho de otra forma, de reducirse. El caso para un semiconductor tipo-p es análogo y contrario, es decir, los electrones en la banda de conducción son los transportadores que se generan que cambian drásticamente su potencial con respecto al seno, y por ende su cuasi-nivel de Fermi es distinto al original.

En la Figura 9 se presenta un esquema de lo descrito previamente, donde un semiconductor tipo-n pasa de un estado de oscuridad a de iluminación y modifica sus niveles energéticos generando el par electrón-vacancia.

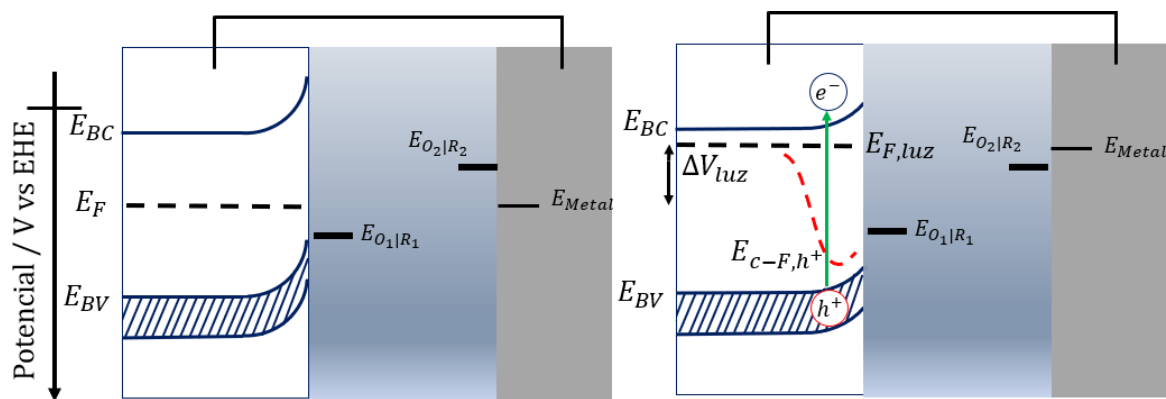


Figura 9: Izquierda: Semiconductor en condición de oscuridad, con un nivel de Fermi (E_F) dado. Derecha: Semiconductor bajo iluminación, se genera el par electrón (e^-)-vacancia (h^+), y un nuevo nivel de Fermi ($E_{F,luz}$), con un fotovoltaje generado (ΔV_{luz}). Las vacancias tienen un cuasi-nivel de Fermi (E_{c-F,h^+}) denotado por la línea roja punteada.

Además de los criterios de la estructura electrónica, los semiconductores a utilizar en una celda fotoelectroquímica deben cumplir otros requisitos. Al igual que los electrodos de otros materiales, los semiconductores también pueden sufrir reacciones moleculares o redox, por lo que el semiconductor a utilizar debe ser estable en el electrolito que contacta, es decir, que no reaccione disolviéndose o formando otras especies, y además al ser parte de una celda está sometido a condiciones de potencial que pueden gatillar reacciones que modifiquen su estructura o produzcan su disolución. Cuando el fenómeno de descomposición redox ocurre durante la iluminación se denomina fotocorrosión.

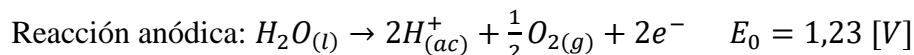
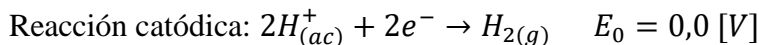
2.4 Electrólisis de agua

La reacción global de la electrólisis de agua es la suma de la reacción de evolución de hidrógeno y la reacción de evolución de oxígeno teniendo la ecuación global

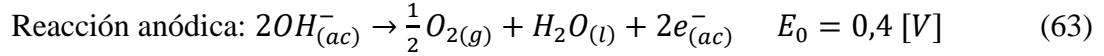
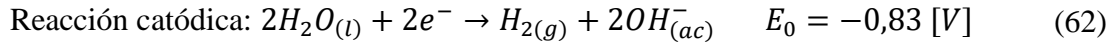


Donde dependiendo del pH del medio se tiene un mecanismo específico para las semi-reacciones.

En pH ácido las semi-reacciones son



Mientras que en pH básico las semi-reacciones son



En ambos escenarios la reacción global resulta la ecuación (61), donde el potencial de la reacción es $\Delta E_{global} = -1,23 [V]$, por lo que no es una reacción espontánea y se debe utilizar una celda electrolítica que provea el trabajo eléctrico necesario.

Aportar el potencial de equilibrio no es suficiente, también se debe asegurar una tasa de producción, la cual se refleja en el sobrepotencial de la ecuación de Butler-Volmer, y las pérdidas óhmicas del sistema, que suman al potencial completo que debe tener la celda electrolítica.

Cuando la el fotovoltaje generado no es suficiente para una corriente deseada, esto se puede asociar a un posicionamiento energético insuficiente de las bandas, puesto que la fuerza motriz de la transferencia de electrones es el potencial de las bandas frente al potencial de la redox de la especie electroactiva. En este escenario es posible aplicar un potencial auxiliar o *bias potential* que cumple el rol de modificar la distribución de cargas en el semiconductor para tener la posición de bandas deseada. Potenciales positivos al nivel de Fermi en un semiconductor tipo-n causa un mayor curvado de las bandas, es decir, modifica la concentración de electrones en la banda de conducción aumentando el espacio de carga, mientras que un potencial negativo causa que el curvado de bandas desaparezca. En un semiconductor tipo-p el comportamiento es inverso, potenciales auxiliares positivos disminuye el curvado de banda y un potencial negativo lo incrementa [18].

3. Marco teórico

3.1 Fotoánodos

Los fotoánodos para electrólisis han sido ampliamente investigados, partiendo del experimento de Fujishima y Honda en 1970 con la fotooxidación del agua en un electrodo de dióxido de titanio [26]. Debido a que en los fotoánodos ocurre la evolución de oxígeno, los electrodos están sometidos a ambientes oxidantes, por lo que se eligen óxidos metálicos como candidatos, de modo que sean estables durante la operación [27].

Los principales fotoánodos estudiados son semiconductores tipo-n y se presentan sus propiedades en la Tabla 1.

Tabla 1: Comparación de distintos materiales como fotoánodos.

Propiedad	α -Fe ₂ O ₃ [28]	TiO ₂ [29]	WO ₃ [29]
Bandgap (eV)	2,0	3,2	2,5-2,8
Estabilidad química	Buena estabilidad en pH ácido y básico	Buena estabilidad en pH ácido y básico	Buena estabilidad en pH ácido
Conductividad/ fotocorriente	Baja conductividad optoelectrónica	Problemas de pérdida de transportadores	Bajas corrientes
Conversión de energía solar a hidrógeno	16,8% (teórica)	2,2%	4,8%

3.2 Fotocátodos

Similar a los fotoánodos, la estabilidad química es relevante, pero esta vez es en ambientes reductores. Existen diversos materiales estudiados como fotocátodos como Cu₂O, p-GaP, p-InP, p-Si, Cu(Ga,In)Se₂ (CIGS), Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [27], [29]. En la Tabla 2 se muestra una comparación entre algunos de los materiales mencionados.

Tabla 2: Comparación de distintos materiales como fotocátodos.

Propiedad	Cu ₂ O [29]	p-GaP [29], [27]	p-InP [27]
Bandgap (eV)	2,0	2,26	1,35
Estabilidad química	Reducción a Cu	Demostrada estabilidad en el tiempo	Estable en ambientes reductores
Conductividad/ fotocorriente	Buena corriente	Baja cantidad de transportadores de carga	Alta generación de pares electrones-vacancia
Conversión de energía solar a hidrógeno	18%	-	12%

3.3 Sulfuros de cobre

Los sulfuros de cobre son semiconductores tipo-p de fórmula de fórmula Cu_xS , donde x puede variar, al existir varias fases estequiométricas, donde x varía entre 1 y 2. Las fases estequiométricas más conocidas son la covelita (CuS), anilita ($Cu_{1,75}S$), digenita ($Cu_{1,8}S$), djurleita ($Cu_{1,97}S$) y calcosita o calcosina (Cu_2S) [30][31]. Conforme aumenta el contenido de cobre en el sulfuro existe un cambio en el valor del bandgap del compuesto, teniendo el menor bandgap la fase más rica en cobre, la calcosita con un valor de $E_g = 1,2 eV$, luego la digenita con un valor de $E_g = 1,5 eV$ y la covelita con un valor de $E_g = 2,0 eV$ [30].

La razón por la que estos compuestos tienen propiedades optico-electrónicas se debe a que en su estructura tiene deficiencias de átomos de cobre, lo cual le otorga la alta cantidad de vacancias que lo conforman como un semiconductor tipo-p [31].

Dado que se desea aprovechar la mayor cantidad de luz se debe ocupar aquel semiconductor que tenga el menor bandgap, siendo este la calcosita, que puede absorber luz visible además de tener un buen coeficiente de absorción reportado [31]. Se nota que la estructura de la calcosina es inestable en condiciones ambientales, puesto que ocurre un fenómeno en el cual los átomos de cobre se salen de la estructura del sulfuro y reaccionan con el aire, generando una mayor cantidad de vacancias en el seno del semiconductor y una capa de óxido cuproso en la superficie [32], ante lo que se requiere una capa protectora para evitar la degradación del sulfuro [31], [32].

3.3.1 Métodos de síntesis

3.3.1.1 Deposición por *spray-pyrolisis*

En este método la síntesis se realiza en un horno con atmósfera controlada, con un gas inerte, donde se alimentan las soluciones precursoras que contienen el cobre y el azufre de fuentes separadas, éstas son dispersadas usando de unas boquillas que esparcen las soluciones sobre el sustrato que se encuentra en el horno. Finalmente, por acción del calor se descomponen en gases las especies volátiles, quedando en el sustrato el producto que se busca. Cabe destacar que la alimentación de la solución es en pulsos, los cuales pueden ser simultáneos (síncronos) o alternados (asíncronos).

Se reporta la obtención de calcosina utilizando soluciones precursoras de cloruro de cobre (I) y tiourea, en una atmósfera inerte de nitrógeno [33]. El producto del método depende de la proporción molar y la forma de alimentación en la cual se alimenten las soluciones, además de la temperatura de la pirólisis. Así las condiciones del sistema descrito para tener calcosina son una razón molar 1:2 de cloruro de cobre: tiourea, pulsos en alimentación asíncrona y una temperatura de 220 °C. Otras condiciones de síntesis entregan mezclas de fases cristalinas o amorfas [33].

3.3.1.2 Reacción de intercambio iónico

Este método funciona a través de una reacción de intercambio iónico o desplazamiento, donde un ion (catión o anión) en solución reemplaza a otro ion en una matriz cristalina. La estructura cristalina resultante es la misma que la de la matriz inicial, por ende, para tener un producto con cierta geometría es necesario que la matriz que se utiliza tenga la misma estructura cristalina que el producto que se desea [31], [34].

Para obtener calcosina mediante este método se ha utilizado como matriz inicial sulfuro de cadmio (CdS) [31],[35] y óxido cuproso (Cu_2O) [34], teniendo un intercambio catiónico con una solución precursora de cloruro de cobre (II) ($CuCl$) a $90^\circ C$ y un intercambio aniónico con una solución de sulfuro de di-sodio (Na_2S) a $80^\circ C$ respectivamente. El grosor de la capa conseguida se regula con el tiempo de contacto, el cual a su vez depende de la matriz inicial, ya que la difusión de los distintos iones varía. Para obtener estructuras núcleo-carcaza (*core-shell*) se requieren bajos tiempos de contacto del orden de segundos [35], mientras que para películas compactas de 10-50 nm se ocuparon tiempos de 20 minutos [34].

3.3.1.3 Sulfidización anódica

Este método funciona teniendo un sustrato de cobre el cual reacciona con especies sulfuradas en solución que oxidan el sustrato sólido conformando la matriz de sulfuro de cobre.

La sulfidización requiere que las especies sulfuradas se adsorban en la superficie y se oxiden para que luego reaccionen con el cobre, según el mecanismo propuesto por De Tacconi et al [36], donde se utiliza una solución de sulfuro de sodio para sulfidizar un electrodo de cobre. La especie predominante en una solución de sulfuro de sodio es el ion sulfhidrato (HS^-) que es la especie que se adsorbe en el cobre [36].

Las condiciones para producir calcosina son a partir de una solución de 5 [mM] de Na_2S y 0,1 [M] de $NaOH$, aplicando potenciales anódicos mayores al potencial de reposo de $-0,95 [V]$ vs la referencia de $Ag|AgCl$ (3 M KCl). Cabe destacar que a potenciales mayores a $-0,55 [V]$ vs la referencia, se perdía la formación de calcosina y se generaba covelina.

3.3.1.4 Electrodeposición

Para este procedimiento se utiliza una solución con un precursor de azufre (tiosulfato de sodio) y un precursor de cobre (sulfato de cobre). Se aplican potenciales catódicos que producen la reducción del cobre y de la especie con azufre, formando depósitos mixtos de cobre y azufre elemental, los que reaccionan entre sí convirtiéndose en el sulfuro de cobre.

Este método es realizado por el autor Thanikaikarasan et al en condiciones ácidas utilizando tiosulfato, puesto que a pH bajo tiene buena solubilidad [37]. El autor mencionado utiliza soluciones de 0,01 [M] de $Na_2S_2O_3$, 0,1 [M] de $CuSO_4$ y 0,05 [M] de EDTA como acomplexante para mejorar la homogeneidad de la película [37], y aplicando un potencial de $-500 [mV]$ vs el electrodo estándar de Calomel (SCE) se tiene CuS [37] que no es el sulfuro deseado.

3.3.3 Mecanismo de síntesis de sulfuros por electrodeposición

Las condiciones bajo las cuales los sulfuros de cobre son estables electroquímicamente y por ende pueden ser sintetizados vía electrodeposición se representan en los diagramas de estabilidad de potencial (Eh) – pH.

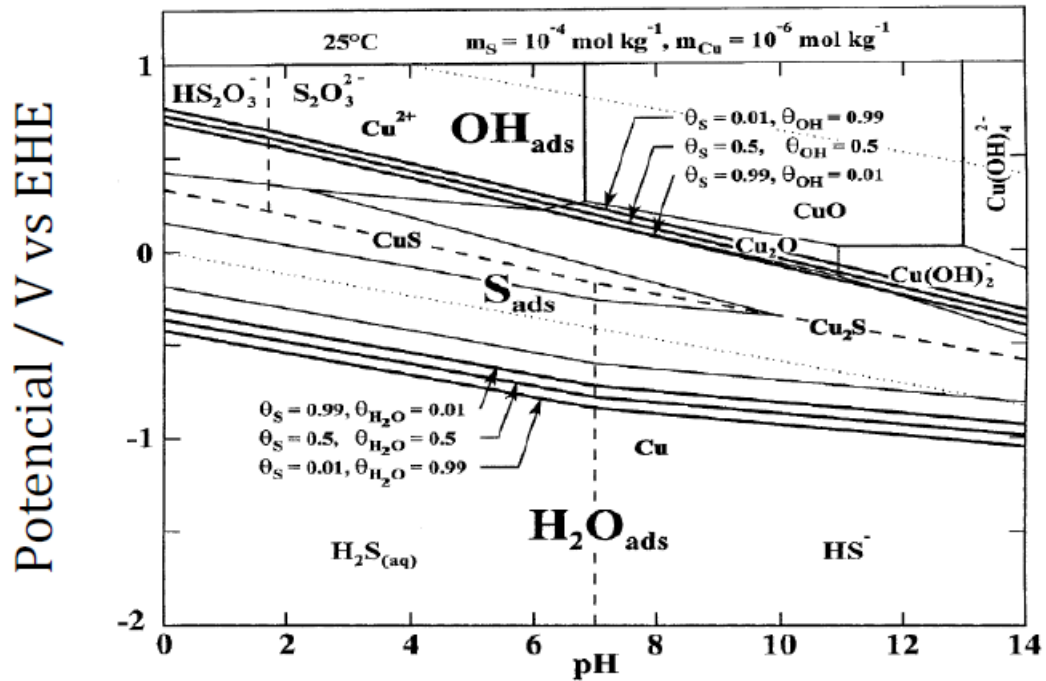
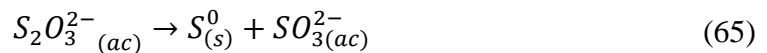


Figura 10: Diagrama de Pourbaix Sistema cobre, azufre adsorbido en cobre, tiosulfato y agua. θ_i representa la cobertura de la superficie i sobre el cobre metálico. La fuente de azufre proviene del tiosulfato [38].

Para la síntesis de los sulfuros de cobre se deben aplicar potenciales catódicos para obtener cobre metálico bajo la reacción



Y obtener azufre elemental a través de la reacción



De manera que finalmente la reacción que forma el sulfuro de cobre viene dado por



Este mecanismo es presentado por dos autores en la formación sulfuros metálicos a partir de tiosulfato [37], [39].

Otra posibilidad es que el azufre elemental formado en la ecuación (59) se reduzca a ion sulfuro o sulfhidrato y reaccione con el metal electrodepositado, pero esto se asemejaría más a una sulfidización en la cual el sulfuro es producido via reducción.

El mecanismo será evaluado en la sección de resultados.

3.3.4 Tratamiento térmico de sulfuros de cobre

La estructura cristalina de un sólido puede ser modificada mediante un tratamiento térmico, puesto que a distintas temperaturas distintas fases son estables. Es posible tener estructuras metaestables a temperatura ambiente, de manera que al llevar un sólido a cierta temperatura donde

solo se tenga una fase estable y con un posterior enfriamiento se puede obtener una nueva fase a temperatura ambiente.

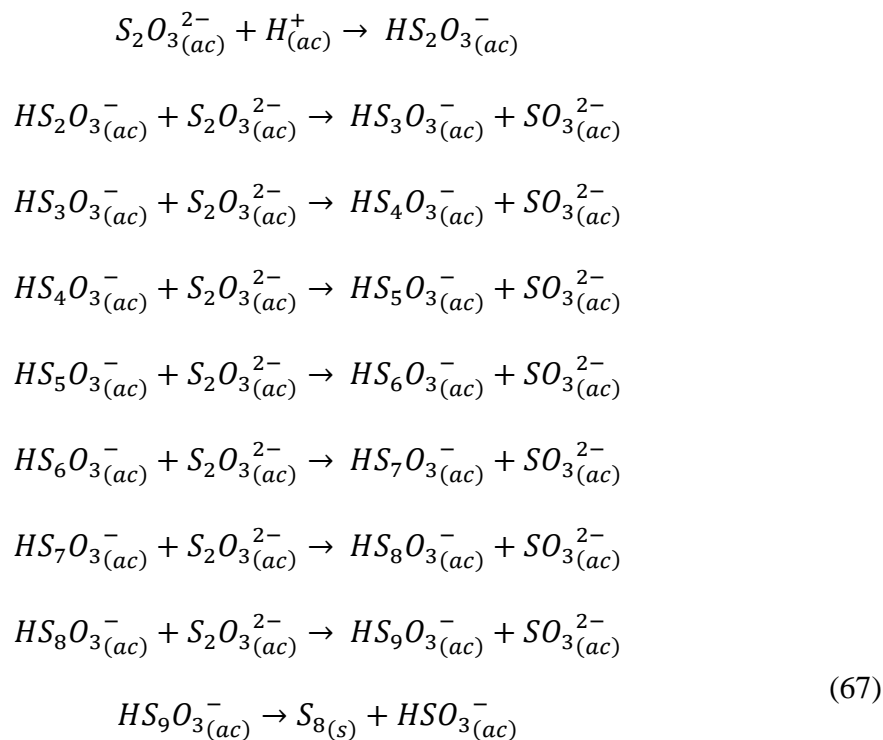
En el caso de los sulfuros de cobre es posible cambiar la fase obtenida mediante el método descrito, donde el calentamiento de la fase covelina (CuS) puede dar como resultado fases enriquecidas en cobre como la calcosita (Cu_2S).

Películas delgadas de covelina obtenidas mediante *spray-pyrolisis* son tratadas a 50, 100, 150 y 200°C por 1 hora donde solo el tratamiento a 200°C logra obtener calcosina estequiométrica [40]. Películas mixtas de sulfuros de cobre obtenidas mediante deposición de baño químico son tratadas a 200, 300 y 400 °C por 1 hora, declarando obtener una covelina cristalina a 200 °C, digenita a 300 °C y calcosina a 400 °C [41].

3.4 Química del tiosulfato

El compuesto tiosulfato es utilizado en preferencia a las sales de sulfuro por ser un ion que por sí solo no genera ácido sulfhídrico, si no que debe reducirse a potenciales muy catódicos para generar esta especie altamente tóxica. Este es el principal motivo en este trabajo por el cual se tiene interés en trabajar con esta fuente de azufre.

El tiosulfato puede descomponerse molecularmente en el ion sulfito y azufre [42], [43], mediante un mecanismo ácido propuesto por R. Earl Davis [43]

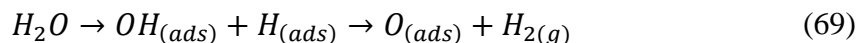


De manera que el azufre coloidal que se libera a la solución es más probable en la estructura octoazufre o algún polímero de azufre de un largo estable [41], [42].

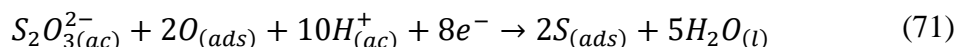
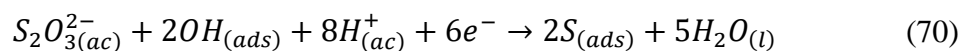
La estabilidad del tiosulfato en medio acuoso depende del pH, donde medios ácidos promueven la descomposición de la molécula y la precipitación del azufre elemental. Esta

molécula, además tiene propiedades corrosivas, de modo que la presencia de metales promueven la descomposición del tiosulfato [42].

El ion tiosulfato puede sufrir reacciones redox con los metales [38], [46], interactuando con especies adsorbidas en la superficie de éstos, las cuales provienen del agua la cual se adsorbe disociativamente de manera reversible o irreversible como se presenta en las ecuaciones (68) y (69) respectivamente [47].



Las reacciones de reducción del tiosulfato dependen de si el agua se adsorbe disociativamente de manera reversible o irreversible (ecuaciones (70) y (71) respectivamente) [38], [46].



Las mismas reacciones pueden tenerse con una especie protonada del ion tiosulfato ($HS_2O_3^-$) pero con distinta estequiometría [38], [46].

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Determinar las condiciones de electrodeposición (potencial, sustrato, pH, tiempo, concentración de Cu/S y temperatura) adecuadas para la síntesis de un sulfuro de cobre y del tratamiento térmico de estos depósitos con el fin de potenciar su fotoactividad.

4.2 Objetivos específicos

- 1) Caracterizar la fenomenología electroquímica del sistema sulfato de cobre, EDTA y tiosulfato de sodio.
- 2) Realizar tratamientos térmicos de los depósitos obtenidos a distintas temperaturas.
- 3) Caracterizar la fotoactividad de los depósitos tratados con luz LED blanca.
- 4) Caracterizar la morfología y composición de los depósitos obtenidos.

5. Metodología

5.1 Sistema de trabajo

5.1.1 Solución precursora de síntesis

Para la síntesis de los electrodos se prepararon soluciones con sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Sigma-Aldrich) 0,01 [M], tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$ Sigma-Aldrich) 0,01 [M] y etilendi-amino-tetra-acetato de sodio ($EDTA - Na_2 \cdot 2H_2O$ Merck) 0,05 [M]. Se decidió partir con cantidades equimolares de tiosulfato y cobre para posteriormente evaluar el efecto de la concentración de los reactivos.

La preparación de la solución se realizó agregando los reactivos en el siguiente orden: $EDTA - Na_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y finalmente $Na_2S_2O_3$. El orden fue decidido en base a que la solubilidad del EDTA es sensible al pH y el sulfato de cobre acidifica la solución obtenida, de modo que el EDTA no se disuelve si es agregado después que el sulfato de cobre, por esto el sulfato se agrega una vez que el EDTA esté completamente disuelto en agua desionizada (agua MiliQ). El tiosulfato tiene la capacidad de formar compuestos de coordinación con el cobre, por ende, una vez que el sulfato de cobre esté completamente disuelto con el EDTA, se asume que estos están en su forma coordinada y se puede agregar el tiosulfato de modo que no forme los compuestos con el cobre.

El pH de la solución fue igual a 4,0, ajustado con hidróxido de sodio ($NaOH$) con concentración variable.

Por experimento se utilizaron 50 [ml] de solución en la celda, los cuales debían prepararse por cada experimento dado que el tiosulfato en solución se descompone, por lo que no se preparaban volúmenes superiores a 100 [ml].

5.1.2 Montaje experimental

Se utilizó una celda electroquímica (Ver Imagen 1) conectada a un potencióstato/galvanostato/ZRA Gamry Reference 3000. La celda posee tres electrodos:

- Electrodo de trabajo: Consiste en el electrodo sobre el cual se hacen las mediciones y por consiguiente se estudian las reacciones que ocurren en su superficie. Se utilizaron tres sustratos distintos de tamaño rectangular, con área de trabajo sumergida variable y medida post-experimentos. Los sustratos utilizados fueron láminas de acero inoxidable, titanio y vidrios recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés).
- Contra electrodo: Es el electrodo que actúa como superficie para que ocurra la semi-reacción complementaria a la que está ocurriendo en el electrodo de trabajo. Se utilizan materiales con buenas cinéticas de manera que no limite cinéticamente los procesos que están ocurriendo en el electrodo de trabajo. Se utilizó para todos los experimentos un alambre de platino Sigma-Aldrich.
- Electrodo de referencia: El electrodo de referencia corresponde a un electrodo que contiene compuestos cuyo potencial electroquímico logre ser constante durante los experimentos. Dado que el potencial es constante y reportado a la referencia del electrodo de hidrógeno

estándar (EHE) las diferencias de potencial medidas ante el electrodo de referencia pueden reportarse posteriormente ante el EHE. El electrodo de referencia utilizado es el de plata/cloruro de plata en solución de KCl 3 [M] ($Ag|AgCl, KCl$ 3 [M]) cuyo potencial es de 0,197 [V] vs EHE.

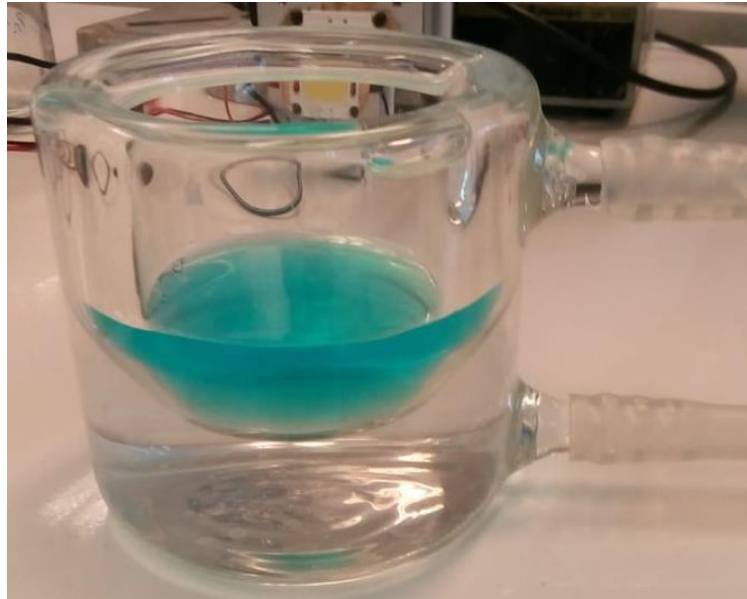


Imagen 1: Celda electroquímica enchaquetada.

Se creó una tapa de teflón con cinco aperturas circulares de distinto diámetro (ver Imagen 2). Tres aperturas son para los electrodos de la celda, una apertura de menor diámetro es para el ingreso de una frita mediante la cual se alimenta nitrógeno gaseoso a la celda. La última apertura se utilizó para ingresar un termómetro para medir la temperatura de la solución hasta que llegase a la temperatura deseada, luego se mantuvo sellada con cinta de enmascarado durante los experimentos.

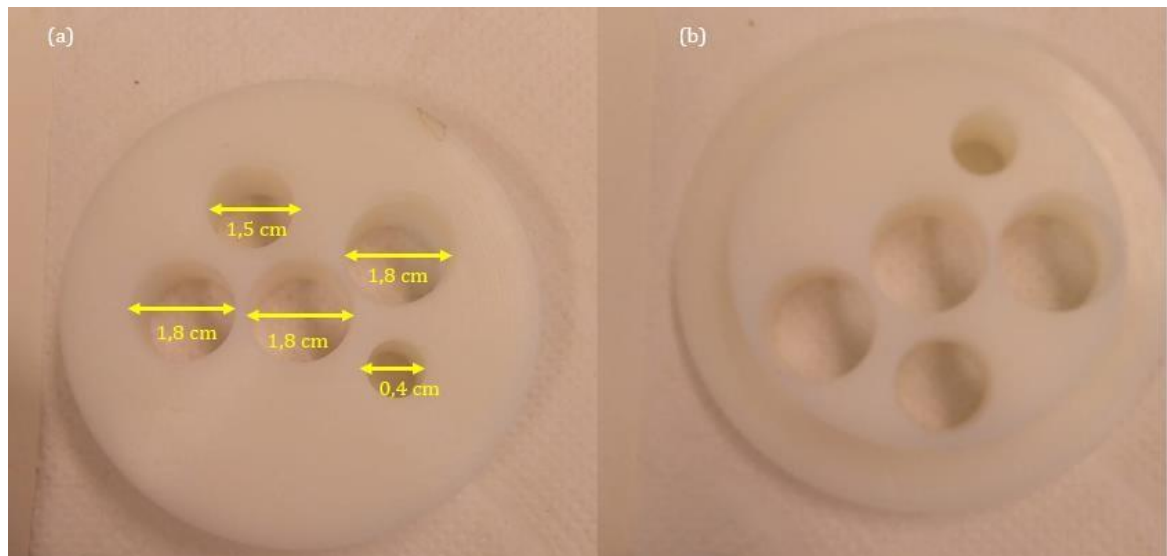


Imagen 2: Tapa de teflón con cinco aperturas. (a) Vista superior y medidas de las aperturas. (b) Vista inferior.

Los electrodos y la frita se ubican en la tapa siendo sostenidos y fijados con una masilla adhesiva (Blu-Tack), de manera que el espacio entre los electrodos y la tapa quede sellado al exterior.

Durante los experimentos la celda se sella con Parafilm por los y se alimenta nitrógeno gaseoso a través de la frita por 20 minutos directamente en la solución, posterior a este burbujeo la frita se eleva por el nivel de la solución y se mantiene el flujo de nitrógeno a la celda por la duración del experimento.

Los experimentos se llevan a cabo bajo campana, por una posible emanación de ácido sulfhídrico que puede generarse por la reducción del tiosulfato a ion sulfhidrato (HS^-).

La celda electroquímica con el montaje descrito (ver Imagen 3) anteriormente se introduce en una caja metálica (ver Imagen 4) que cumple la función de jaula de Faraday que se minimiza el ruido de las mediciones eléctricas que pueden provenir de fuentes electromagnéticas.

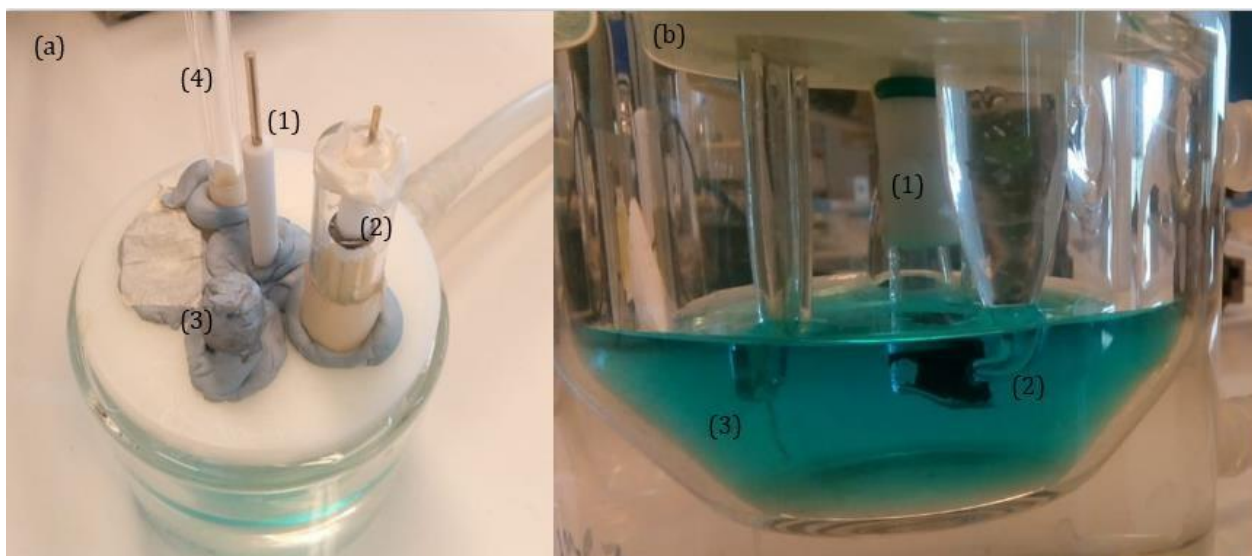


Imagen 3: (a) Vista superior de la celda: (1) Electrodo de trabajo. (2) Electrodo de referencia. (3) Contraelectrodo. (4) Frita para ingreso de gases. (b) Vista del interior de la celda. (1) Electrodo de trabajo. (2) Electrodo de referencia. (3) Contraelectrodo.



Imagen 4: (a) Celda dentro de la caja metálica. (b) Exterior de la caja metálica. Los tres orificios son para entrada de cables.

5.1.3 Tratamiento de los electrodos

Dependiendo de los sustratos estos se preparan de distintas maneras para ser utilizados en los experimentos.

Los sustratos metálicos (acero y titanio) se utilizan en formato de láminas de dimensiones totales de 3 x 1,5 cm. Se barniza un lado de las láminas con un barniz dieléctrico con la finalidad de aislar una de las caras, y se dejan secar durante un día. Posteriormente se lijan con papel lija de distintos tamaños de grano (1000-1500-2000) de manera sucesiva hasta tener una superficie lisa, posteriormente se pulen con alúmina tamaño 5 micras en un paño de pulir.

Luego del pulido se prepara una solución de ácido oxálico (Sigma-Aldrich) 0,5 [M] y se dejan reposar los electrodos durante una noche. Antes de utilizarlos se lavan con agua destilada. Las láminas se conectan directamente a los cables del potencióstato.

Los sustratos de vidrio cubiertos con FTO se cortan en dimensiones de 2x1 cm, luego son sonicados en agua destilada con detergente, etanol y acetona sucesivamente durante 5 minutos cada vez. Una vez secos se utiliza una pinza con un contacto metálico para sostener los sustratos y sumergirlos en la solución.

El contraelectrodo se limpia con agua destilada antes de utilizarlo en los experimentos y posteriormente si es que hay algún depósito se sumerge en una solución diluida de ácido nítrico, para ser lavado con agua destilada finalmente.

El electrodo de referencia se utiliza con un capilar de Luggin (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) con solución de KCl 3 [M] el cual se lava con agua destilada exteriormente antes y después de ser utilizado.

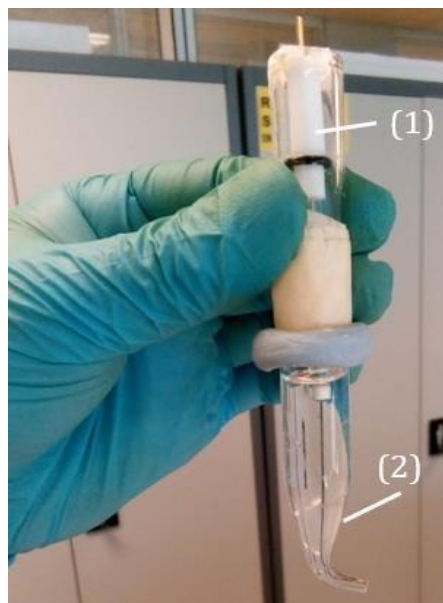


Imagen 5: (1) Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata. (2) Capilar de Luggin.

5.2 Voltametría cíclica

La técnica de voltametría cíclica corresponde a aplicar una señal de triangular de potencial, como se muestra en la Figura 11, obteniendo una respuesta de la corriente en el sistema que se asocia a los distintos fenómenos electroquímicos que pueden ocurrir. Los parámetros de esta técnica son el potencial inicial, el potencial máximo, el potencial mínimo y la velocidad de barrido del potencial v en $[V s^{-1}]$.

Como se ve en la Figura 11 existen picos de corriente, estos son asociados a una semi-reacción en particular ocurriendo en el electrodo de trabajo. Cuando el valor del potencial aplicado en el electrodo de trabajo supera el potencial de equilibrio del sistema se tiene un sobrepotencial positivo, por consiguiente, ocurren procesos anódicos, como lo explica la ecuación de Butler-Volmer, y análogamente ocurre para procesos catódicos.

Las voltametrías realizadas en el potencióstato Gamry Reference 3000 registran valores de corrientes correspondientes a la convención mencionada de que corrientes anódicas son positivas y corrientes catódicas son negativas.

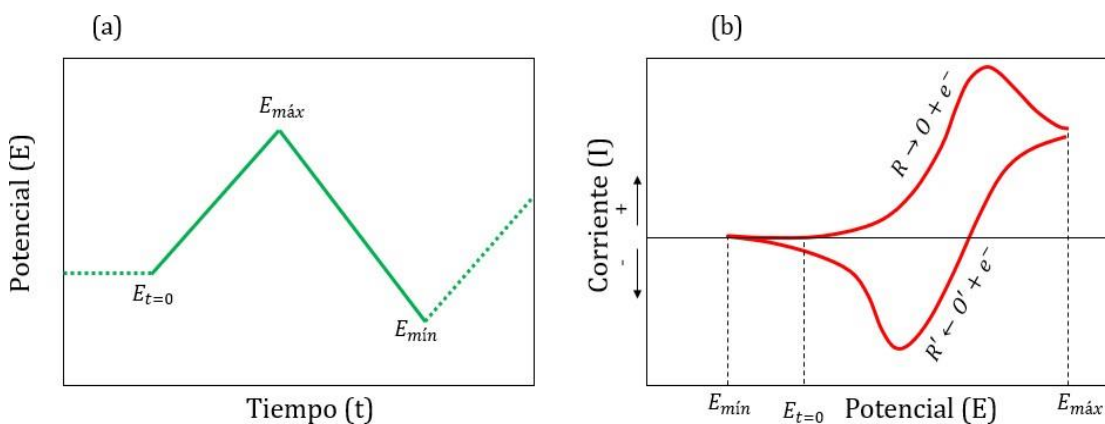


Figura 11: (a) Señal triangular de una voltametría cíclica, con un ciclo entre el potencial máximo y el mínimo. (b) Respuesta de la corriente, se registran corrientes positivas correspondientes a procesos de oxidación y corrientes negativas correspondientes a procesos de reducción.

Las voltametrías llevadas a cabo en los experimentos tomaron como parámetros los valores mostrados en la Tabla 3

Tabla 3: Parámetros utilizados para las voltametrías cíclicas.

Parámetro	Valor
Potencial inicial ($E_{t=0}$ vs ref)	0 V
Potencial máximo ($E_{m\u00e1x}$ vs ref)	1 V
Potencial mínimo ($E_{m\u00edn}$ vs ref)	-1,2 V
Velocidad de barrido	20 mV s ⁻¹
Número de ciclos	5

En algunos experimentos se variaron los límites de potencial para observar mejor ciertos procesos, estos se explicitan a medida que se muestran los resultados.

De las pruebas de voltametría se obtiene información de a qué potenciales ocurren procesos de oxidación y reducción, en conjunto con información bibliográfica es posible asociar cada proceso a una especie en el sistema. A partir de esto se puede concluir la formación de especies preferenciales a ciertos potenciales, por lo que la voltametría permite decidir un rango de potenciales de síntesis para generar una especie.

5.3 Cronoamperometría

La técnica de cronoamperometría consiste en aplicar una señal escalón (o varias) de potencial por un tiempo determinado. Esta técnica se utiliza para estudiar el estado transiente de un sistema bajo una condición de potencial dada, simular condiciones de operación y estabilidad de un sistema o mantener condiciones de potencial para una reacción dada.

La última aplicación es la que se desea, y poder someter al sistema bajo condiciones reductoras de modo que ocurra una electrodeposición de los compuestos en solución.

Los parámetros de la cronoamperometría son el tiempo y el potencial de la señal, valores que se deciden bajo criterios experimentales que se detallan en la sección de 6.2.

5.4 Tratamiento térmico

Las muestras para tratar se sintetizaron con un día de anticipación máximo y fueron almacenadas en un desecador el cual se le conectó una bomba de vacío que se dejó operando 15 minutos para remover la mayor cantidad de aire posible.

El tratamiento térmico se lleva a cabo en un tubo de cuarzo con una apertura para ingresar las muestras a tratar y una salida para el ingreso de gases. Adicionalmente la tapa tiene una llave para salida de gases. Este esquema se muestra en la Imagen 6.

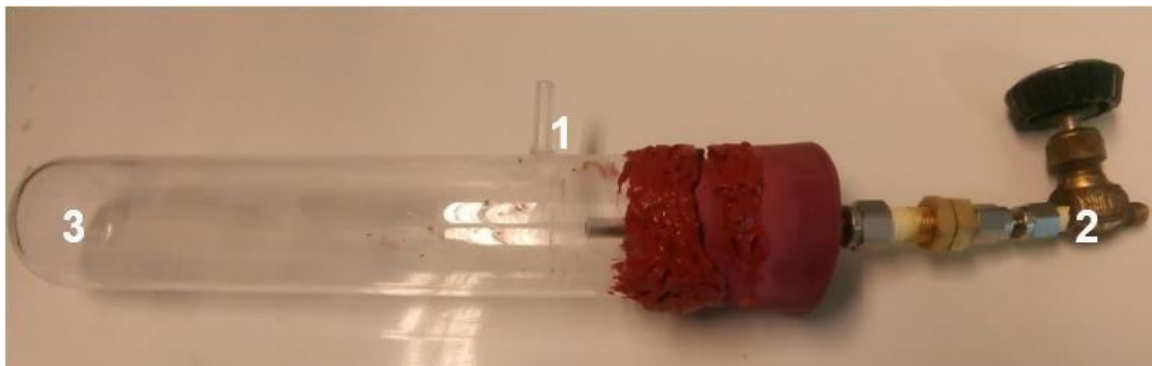


Imagen 6: Tubo de cuarzo sellado con silicona de alta temperatura. (1) Entrada de gas. (2) Válvula de salida de gas. (3) Zona de almacenamiento de muestras

El tubo se sella con un tapón de goma y silicona de alta temperatura para asegurar que los bordes estén bien aislados del exterior. Al tubo se le conecta una manguera a la entrada de gases, la cual va a un colector de gases que tiene salidas para una bomba de succión y a un balón de argón (Ver imagen 7).

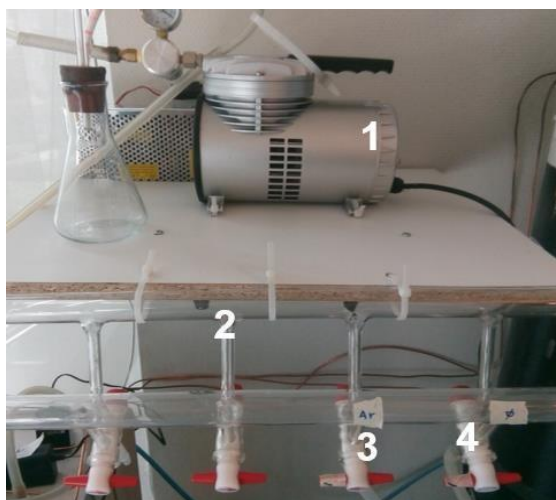


Imagen 7: Sistema de vacío y de alimentación de argón. (1) Bomba de succión. (2) Colector de gases. (3) Válvula de argón. (4) Válvula de vacío.

El tubo de cuarzo es ingresado a un horno tubular (ver Imagen 8), el cual se programa mediante un controlador Maxthermo MC-5738. Dado que se desea obtener un sulfuro el

tratamiento térmico en condiciones atmosféricas puede provocar la reacción del oxígeno del aire con los depósitos de las muestras, teniendo finalmente un producto contaminado.



Imagen 8: Horno tubular.

Para evitar una oxidación proveniente del aire se utilizó una bomba de succión para extraer el aire del tubo a través de la manguera conectada al colector de gases. Se hace succión hasta tener una presión de $0,7 \text{ [atm]}$. Posterior a esto, se cierra la válvula que conecta con la bomba de succión, se purga el colector de gases con argón mediante una válvula que va hacia el ambiente por unos 10 segundos, luego se cierra esta válvula y se abre la que va hacia el tubo de cuarzo alimentando un flujo de $50 \text{ [ml min}^{-1}\text{]}$ de argón por 10 segundos. Después de alimentar el argón se repite tres veces la succión y la alimentación de argón descritas, para finalmente dejar un flujo de argón continuo abriendo la llave que está en el tapón y hace de salida de gases.

Una vez lista la purga del aire del tubo se inicia el tratamiento térmico. El programa que se ingresa para realizar el tratamiento es:

- 1) Calentamiento del sistema con una rampa de subida a $1 \text{ [}^\circ\text{C min}^{-1}\text{]}$ hasta la temperatura de tratamiento.
- 2) 1 hora de tratamiento a la temperatura designada.
- 3) Enfriamiento a una rampa de bajada de a $1 \text{ [}^\circ\text{C min}^{-1}\text{]}$ hasta la temperatura ambiente.

La temperatura de tratamiento fue variada y se probaron tratamientos de 200, 300 y 400 $^\circ\text{C}$.

5.5 Tratamiento electroquímico

Para muestras que sufren oxidación luego de su síntesis se realiza un tratamiento de reducción previo a medir la actividad.

Se utiliza una solución amortiguadora de sulfato de sodio $0,5 \text{ [M]}$ (Na_2SO_4 Merck) y fosfato di-potasio hidrógeno ($\text{K}_2\text{HPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Merck) $0,1 \text{ [M]}$ a pH 5,0 ajustado con ácido sulfúrico. La preparación de la solución precisa calor para disolver en un tiempo razonable el sulfato de sodio, por lo que una vez pesada, la sal se vierte en el vaso precipitado, luego se añade el agua desionizada y esta se agita en una placa agitadora con calor. Una vez disuelto el sulfato de sodio se pesa el fosfato di-potasio hidrógeno y se agrega mientras se sigue agitando la solución. Una vez la solución está a temperatura ambiente se afora.

La solución anterior se elige al ser una solución en la cual los iones disueltos no van a reaccionar.

Mediante una voltimetría se estudia lo que le sucede a la muestra. Luego con este análisis se elige el potencial mediante el cual se realiza una cronoamperometría que aplica un potencial catódico para reducir el depósito.

5.6 Pruebas de fotoactividad

Para medir la calidad del material obtenido se realizan pruebas de fotoactividad, las cuales consisten en someter al electrodo sintetizado y tratado térmicamente a condiciones de electrólisis de agua.

La solución para las pruebas de fotoactividad es la utilizada en el tratamiento de reducción.

La celda utilizada corresponde a una celda de teflón con una ventana de acrílico, como se muestra en la Imagen 9. Por experimento se usaron 50 [ml] de la solución mencionada anteriormente.

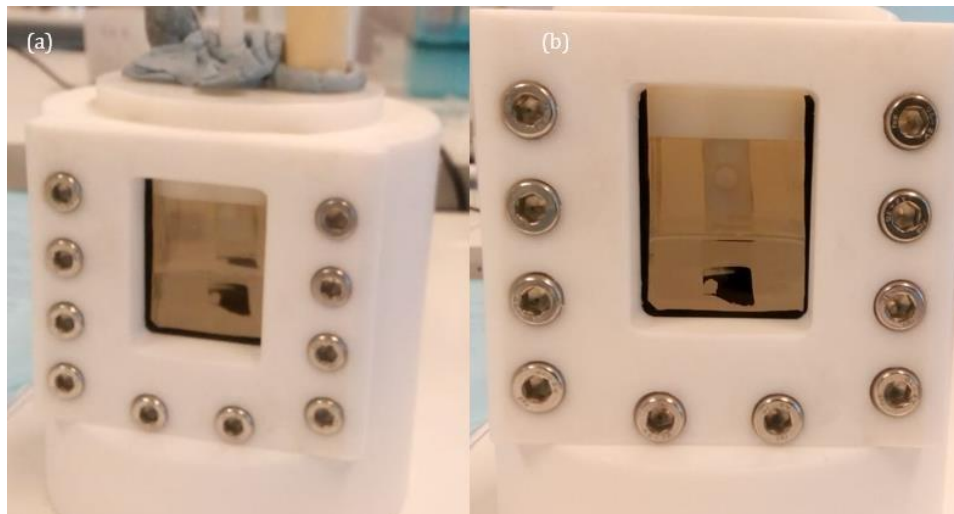


Imagen 9: (a) Vista externa de la celda de teflón. (b) Vista del electrodo de trabajo a través de la ventana.

Se utiliza una caja oscura para ubicar la celda, la cual se puede cerrar y bloquea las entradas de luz del exterior excepto por un costado donde se ubica una lámpara LED de luz blanca, la cual sirve como fuente lumínica. La lámpara LED está atornillada a un radiador con un ventilador para evitar el sobrecalentamiento de la lámpara y su deterioro. La energía para la lámpara proviene de una fuente de poder, la cual se ajusta a 25,4 [V], voltaje que permite funcionar la lámpara LED emitiendo una intensidad calibrada a la intensidad del espectro solar. Este montaje se muestra en la Imagen 10.

Se probaron dos estrategias para las mediciones de la actividad. Se llevan a cabo voltametrías como lo reportan en la bibliografía [31] totalmente en oscuridad y posteriormente se repite la voltametría iluminando el electrodo. La otra forma de medir fotoactividad fue realizando la voltametría iluminando el electrodo en intervalos de 5 segundos intercalados con periodos de oscuridad a medida que se barre el potencial.

Los parámetros de las voltametrías se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Parámetros experimentales de las voltametrías cíclicas

Parámetro	Valor
Potencial inicial ($E_{t=0}$ vs ref)	0 V
Potencial máximo ($E_{m\acute{a}x}$ vs ref)	0 V
Potencial mínimo ($E_{m\acute{i}n}$ vs ref)	-0,5 V
Velocidad de barrido	20 mV s ⁻¹
Número de ciclos	3

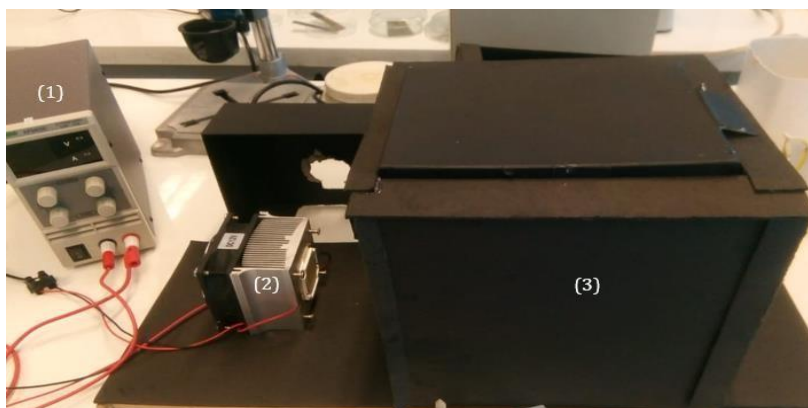


Imagen 10: (1) Fuente de poder. (2) Luz acoplada a un radiador y un ventilador. (3) Caja oscura.

5.7 Caracterización de electrodos

Para confirmar y reconocer el producto obtenido de la síntesis y del tratamiento térmico se llevan a cabo análisis de caracterización de sólidos. Las técnicas utilizadas son microscopía de barrido electrónico (SEM), espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDS) y difracción de rayos X (XRD).

La técnica de SEM se basa en la recolección de imágenes a partir de un rayo de electrones de alta energía generados a alto voltaje (1-30 kV), que interactúan chocando con los átomos en la superficie de la muestra generando señales asociadas a electrones retrodispersados (*back-scattered electrons*) y emisión de electrones secundarios. Los electrones secundarios de baja energía son captados como información cuando éstos salen de la superficie, ya que en el seno de la muestra éstos son reabsorbidos. Aumentos de x10 a x500.000 se pueden alcanzar, implicando que en los mejores equipos se puedan ver tamaños de 1 [nm]. Las distintas señales recogidas pueden permitir un mapeo de la superficie de la muestra [48]. Se utiliza esta técnica para estudiar la morfología de los electrodos sintetizados, para ver si se logra generar una película homogénea.

En conjunto con la técnica de SEM los electrones secundarios y retrodispersados generan rayos X cuando son impactados por el rayo incidente de electrones, y la frecuencia de estos rayos X es característico a cada elemento, por lo que comúnmente en los microscopios donde se realiza la técnica de SEM también se puede realizar la técnica de EDS, que corresponde a la captación de estos rayos X característicos y así determinar la composición elemental de la superficie [48]. Con

esta técnica se puede comprobar la existencia y proporción de los elementos depositados en la superficie.

6. Resultados y discusiones

6.1 Caracterización electroquímica

Se realizaron voltametrías cíclicas para estimar la cantidad de procesos electroquímicos que se tienen en la solución precursora, a partir de las cuales se puede asociar un rango de potenciales a un proceso catódico que sea la síntesis del sulfuro.

Las voltametrías fueron realizadas en los tres sustratos distintos y en la Figura 12 se muestran las curvas de corriente-potencial obtenidas.

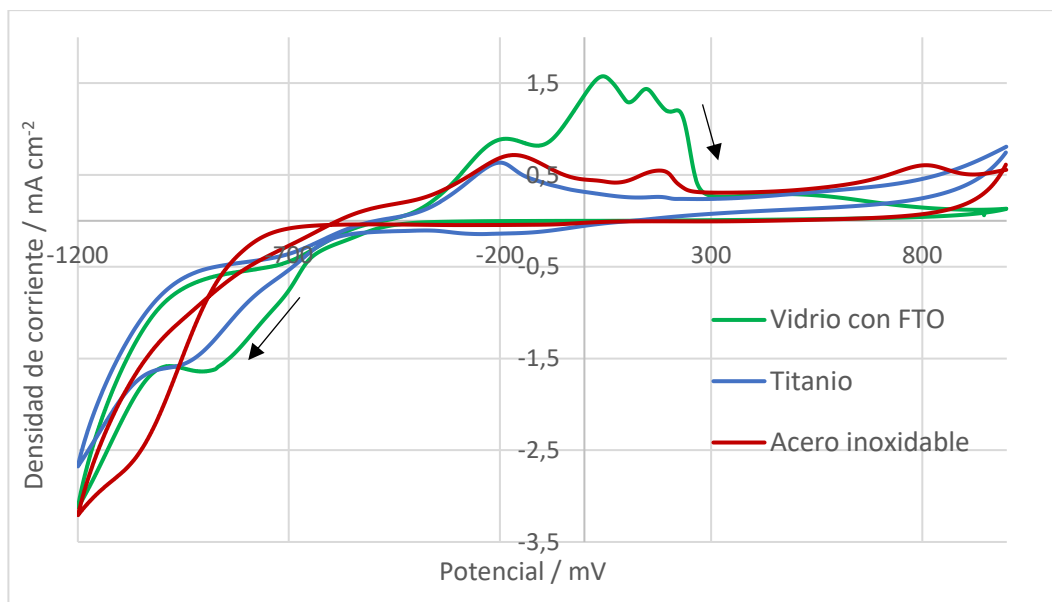


Figura 12: Voltametrías cíclicas de la solución precursora, en distintos sustratos. Voltajes aplicados entre $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ referenciados al electrodo de $Ag|AgCl KCl 3 [M]$. Flechas indican el sentido de la voltametría.

Alrededor de un potencial de $-650 [mV]$ se empieza a ver cómo para los sustratos de vidrio cubierto con FTO y titanio empieza a aparecer un proceso catódico que alcanza un punto máximo aproximadamente en $-900 [mV]$ para el sustrato de vidrio y $-950 [mV]$ para el titanio, para luego ascender nuevamente de manera continua alrededor de los $-1000 [mV]$ con una corriente que es asociada a la evolución de hidrógeno, la cual es esperable en dichos potenciales y además fue observada en forma de burbujeo durante los experimentos. Para el sustrato de acero se nota la aparición del proceso catódico a partir de los $-700 [mV]$ donde, a diferencia de los otros sustratos, no muestra un pico marcado si no que una inflexión en torno a los $-1050 [mV]$, que se podría asemejar al mismo proceso obtenido en las otras curvas, pero paralelo a la evolución de hidrógeno. Thanikaikarasan et al realizan una voltametría en la cual reconocen este pico catódico y lo asocian a la formación del sulfuro, y por consiguiente a la codeposición de cobre y azufre en la superficie [37], los cuales después reaccionan de manera molecular.

Posterior a una posible formación del sulfuro, cuando el potencial se barre en el sentido

anódico, se tienen distintos picos de oxidación, donde los más notorios son en el sustrato de vidrio con FTO. La existencia de distintos picos de oxidación demuestra la oxidación de especies que no estaban en solución, por lo que se puede atribuir a que las especies oxidadas son nuevas y por ende pueden ser un depósito, además que es más de una oxidación por lo que al menos hay dos especies nuevas, que es fácil atribuir al cobre y a alguna forma reducida del tiosulfato, probablemente azufre en forma de ion sulfuro o azufre elemental.

Se realizaron voltametrías individuales de los compuestos reactivos (complejo de cobre con EDTA y tiosulfato), a partir de soluciones de sulfato de cobre con EDTA y de tiosulfato, sobre vidrio recubierto en FTO para identificar los picos de oxidación.

De la Figura 14 se puede ver que los procesos de oxidación comienzan en potenciales alrededor de -700 [mV], para mostrar picos más notorios iniciando en -260 [mV], mientras que en la Figura 13 se tiene un único proceso de oxidación en torno a los 220 [mV], lo que daría a entender que la primer pico de oxidación obtenido en la Figura 12 (alrededor de -250 [mV]) se puede asociar a la oxidación ion sulfuro a azufre elemental, luego vendría la oxidación de cobre metálico que no haya reaccionado con azufre elemental, ya que se encuentra en potencial positivo y tiene una magnitud superior como lo muestra la Figura 13. El desplazamiento de los picos en relación a las voltametrías de compuestos individuales puede deberse a que en una codeposición las cinéticas se modifican al haber una competencia. Los últimos picos se pueden asociar a la oxidación del azufre a especies acuosas de azufre, lo cual se puede deducir de diagramas de estabilidad del sistema $Cu - S - H_2O$ como el presentado en la Figura 10 [38].

A partir de las voltametrías de las especies electroactivas separadas (presentadas en la Figura 13 y la Figura 14) se puede ver que los procesos de reducción del tiosulfato y del complejo de cobre con EDTA coinciden en rangos de potencial de los -900 [mV] a los -1.000 [mV]. Así se puede afirmar que el único pico catódico de la voltametría de solución precursora (Figura 12) puede englobar una suma de ambos procesos sin mostrar dos picos distintos de reducción.

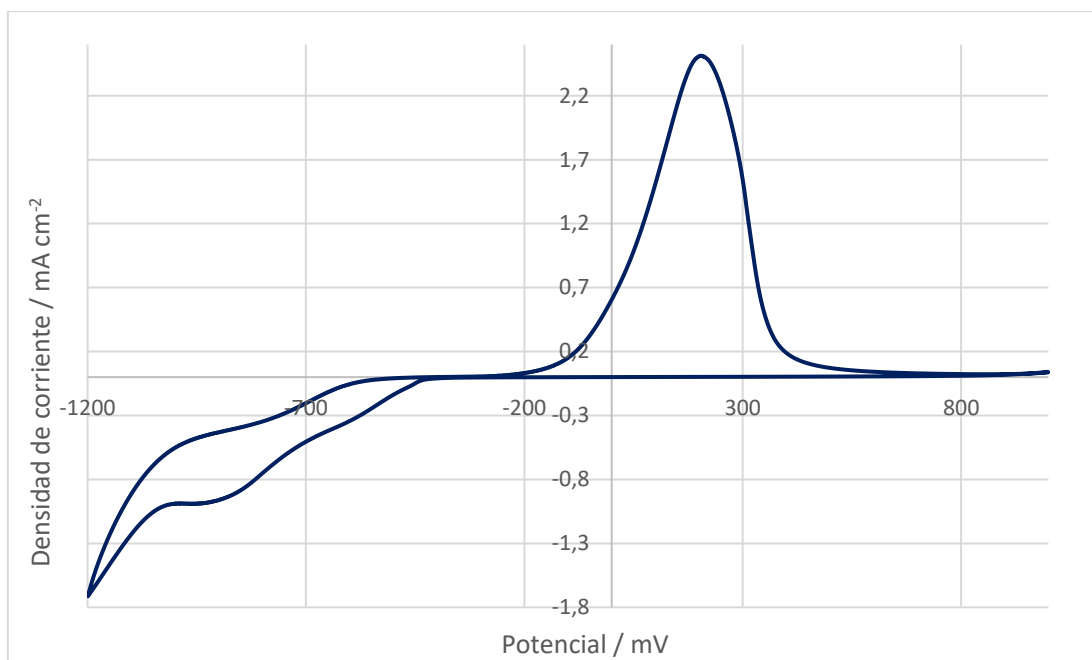


Figura 13: Voltametría de solución de sulfato de cobre $0,01[M]$ y EDTA di-sodio $0,05 [M]$, a pH 4. Potencial aplicado entre entre $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs la referencia, a una velocidad de $20 [mV s^{-1}]$.

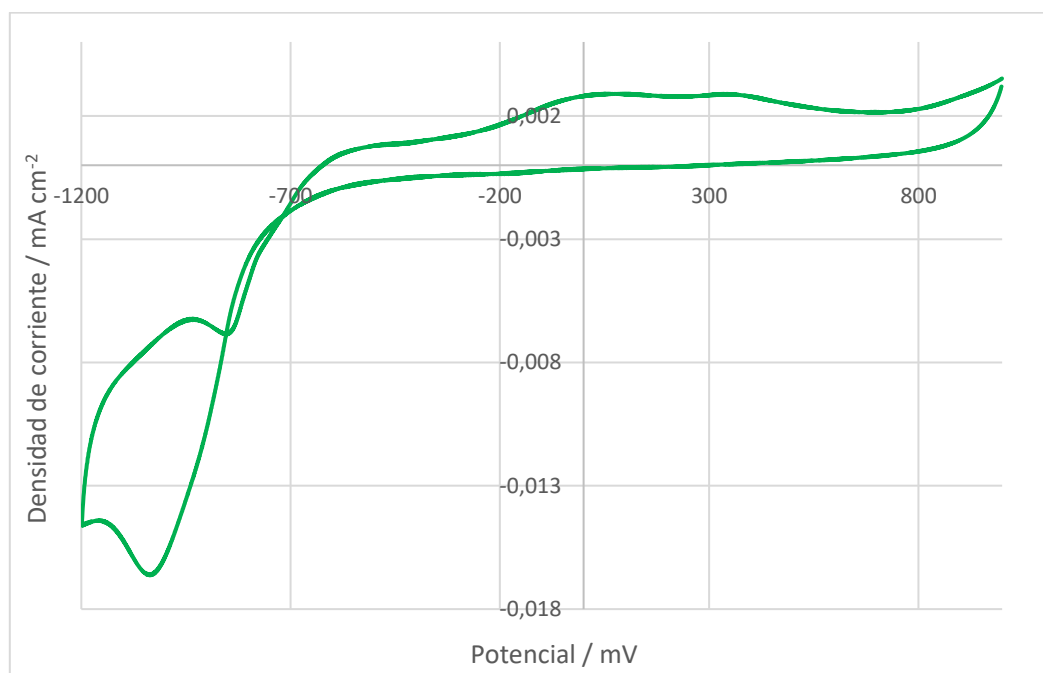


Figura 14: Voltametría de solución de tiosulfato de sodio $0,01[M]$, a pH 4. Potencial aplicado entre entre $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs la referencia, a una velocidad de $20 [mV s^{-1}]$.

Asociando los picos de corriente positiva en la Figura 12 a los procesos anódicos mencionados se puede concluir que en la superficie existió la reducción de al menos dos compuestos. Sabiendo de la Figura 14 que el cobre efectivamente se reduce y se deposita es

coherente asumir que uno de los picos de oxidación corresponde al paso de cobre metálico a ion cúprico. En la voltametría del sustrato de vidrio cubierto con FTO se notan más picos de oxidación, por lo que al menos uno de ellos corresponde a la oxidación de cobre metálico, y dada las magnitudes de las corrientes observadas en la Figura 13 y en la Figura 14, se puede decir que el pico de mayor magnitud corresponde al de oxidación de cobre.

En los sustratos metálicos se puede asociar el primer pico a la oxidación de cobre, nuevamente, dada su magnitud. Los otros procesos anódicos no son muy notorios a diferencia del sustrato de FTO, aunque el acero muestra un segundo pico que puede ser asociado a la oxidación de azufre o sulfuro si es que el primer pico corresponde a la oxidación de cobre metálico.

Cada voltametría constaba de cinco ciclos, donde el primer ciclo era distinto al resto, por lo que se consideró que no era representativo de lo que sucedía en el sistema. Esto se atribuye a que inicialmente el sistema está en un estado de equilibrio que tiene una inercia dada para cambiar. Existen especies adsorbidas, como el gas nitrógeno que se burbujea por 20 minutos dentro de la solución, que posteriormente son desplazadas por las especies electroactivas en solución a medida que se depositan o reaccionan. Así se decide mostrar el segundo ciclo de las voltametrías. Las voltametrías completas de cada sustrato se pueden ver en el Anexo 1.

6.2 Síntesis por electrodeposición

6.2.1 Efecto del potencial y elección de sustrato

A partir de las voltametrías mostradas en la Figura 12 para cada sustrato se eligieron distintos potenciales en el rango del pico catódico, es decir, desde el aumento de la corriente hasta su punto máximo.

Entre potenciales desde los 600 [mV] a los 1.000 [mV] se realizaron cronoamperometrías de una hora para decidir el depósito mejor sintetizado, bajo criterios cualitativos de color, adherencia y homogeneidad. El color característico de la covelina es un verde oscuro [33], se decidió utilizar como primer criterio el color del depósito obtenido para definir cuál sería un depósito aceptable. Una vez decidido el depósito con el color más oscuro se eligió el depósito que no se desprendiera en el lavado posterior a la síntesis.

Dentro de los depósitos obtenidos aquellos obtenidos en acero inoxidable, sintetizados a un potencial de -620 y -820 [mV] vs la referencia, mostraban abundante contenido de cobre (inferido a partir de un color muy rojizo), además de ser un depósito polvoriento que se desprendía fácilmente, por lo que este sustrato no fue analizado en profundidad.

Los depósitos obtenidos en titanio fueron sintetizados en potenciales de -850, -950, -975, -1.000 y -1.050 [mV] vs la referencia. Los depósitos obtenidos se presentan en la Imagen 11, donde se puede ver que a potenciales catódicos de -850 [mV] (Imagen 11 (a)) se tiene un depósito rojizo, similar a una electrodeposición pura de cobre, mientras que a medida que se incrementa el potencial en el sentido catódico se obtiene un color más oscuro, lo cual se podría asociar a la formación de un sulfuro por el color reportado.

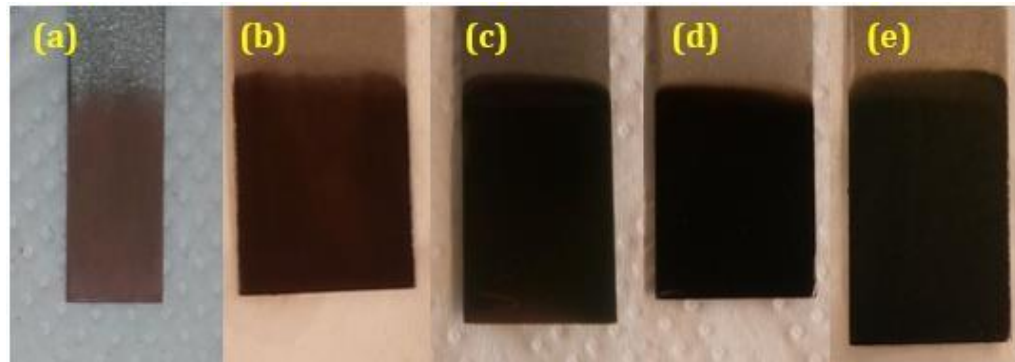


Imagen 11: Depósitos obtenidos en titanio, sintetizados a distintos potenciales (vs la referencia) (a) -850 , (b) -950 , (c) -975 , (d) -1.000 y (e) -1.050 [mV].

Un problema presentado al tener un potencial catódico cercano a los -1.050 [mV] es que durante la electrodeposición existe evolución de hidrógeno como reacción paralela, lo que se puede ver en las voltametrías de la Figura 12. Mientras más catódico el potencial aplicado mayor es la evolución de hidrógeno, las burbujas que se generan ocupan sitios activos de la superficie donde se forman, de manera que el crecimiento de la película deja de ser uniforme. Adicionalmente, la ruptura de las burbujas también puede provocar una fractura de la película. Esto se evidenciaba cuando el depósito era lavado con agua posterior a la electrodeposición, donde fragmentos del material depositado se desprendía del electrodo, tal como se muestra en la Imagen 12.



Imagen 12: Depósito irregular con zonas más delgadas (más claras) que otras a causa de un desprendimiento del material.

Se realizó una caracterización de los depósitos obtenidos mediante SEM/EDS para observar la morfología del depósito y para ver la composición de la superficie.

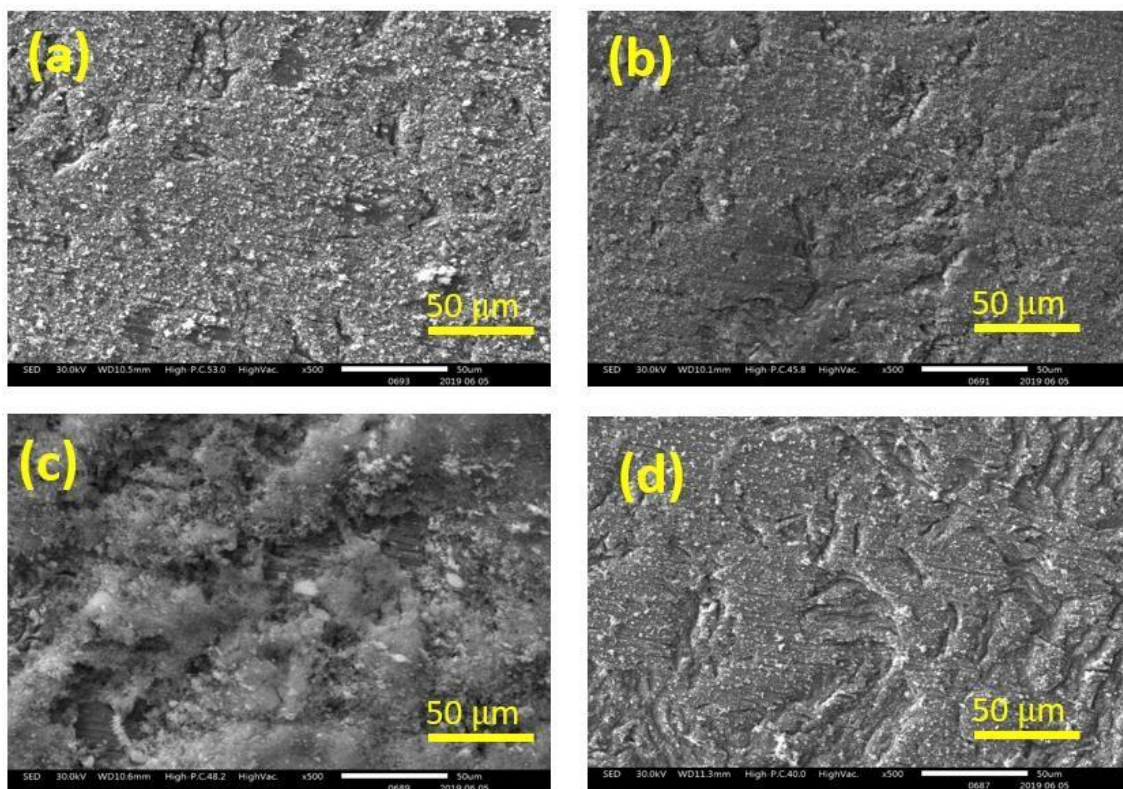


Imagen 13: Imágenes SEM de los depósitos sintetizados a diferentes potenciales en una superficie de titanio. Los potenciales son (a) -850 , (b) -950 , (c) -1.000 y (d) -1.050 [mV].mV, vs la referencia.

A partir de las imágenes de SEM presentadas en la Imagen 13 se puede ver que a medida que se aumenta el potencial hasta -1.000 [mV] se forman cúmulos de depósito, mientras que a -850 [mV] se tiene una superficie relativamente lisa con algunos valles, los cuales se vuelven a ver en la muestra a -1.050 [mV], pero en mayor abundancia. Adicionalmente, se puede ver que el depósito obtenido al mayor potencial no sigue una tendencia similar a la muestra a -1.000 [mV], ya que no se ven estos cúmulos si no una superficie más homogénea, exceptuando las zonas de valles.

El análisis morfológico fue complementado con un análisis de EDS, cuyos resultados de composición superficial se muestran en la Tabla 5. El contenido de cobre aumenta conforme aumenta el potencial catódico, como se puede ver en la Tabla 5, siendo la muestra con mayor contenido de cobre la depositada a -1.000 [mV], para luego ver que cae drásticamente la cantidad de cobre en superficie. Esto se complementa particularmente con el porcentaje de titanio, siendo la muestra depositada a -1.050 [mV] la que tiene el mayor porcentaje másico de titanio en la superficie, lo cual se puede explicar porque el depósito no cubre bien la superficie, o bien porque el depósito

es muy delgado y la profundidad del análisis capta el titanio por debajo del depósito. Ante ambos escenarios esto debe ser por el desprendimiento de la película que se va formando en conjunto con la evolución de hidrógeno, si esta es muy violenta no permite que aumente el grosor desde cierto punto y además de generar los valles que se ven en el depósito de la Imagen 13 (d).

Tabla 5: Composición superficial (% másico) obtenido por EDS de las muestras de depósitos sintetizados a distintos potenciales sobre titanio.

Elemento/Muestra	-850	-950	-1.000	-1.050
Ti (% p/p)	56,55	55,04	27,81	76,28
Cu (% p/p)	37,01	24,71	47,66	8,88
S (% p/p)	0,43	0,21	0,88	0,13
O (% p/p)	4,21	18,35	21,43	13,25

Es relevante notar la significativa cantidad de titanio en todos los depósitos, puesto que una película homogénea con un crecimiento uniforme debería cubrir por completo el sustrato, sin embargo, existen muchas áreas expuestas las cuales se pueden ver en el mapeo de las muestras, las cuales se muestran en el Anexo 2.

Esto se puede deber a la ya mencionada evolución de hidrógeno, para las muestras depositadas a potenciales más catódicos (entre $-1.000 [mV]$ y $1.050 [mV]$), sin embargo para las otras muestras donde no se ve un deterioro tan significativo, se puede pensar que es más por un grosor insuficiente para el análisis, dado que la profundidad de la medición de EDS es de aproximadamente 1 a 2 micrómetros [49], esto significaría que la medición se está realizando en un punto muy cercano a la interfase entre el sustrato y el depósito, pero dado que hay una mezcla de cobre y titanio homogéneamente distribuidos se puede decir que el depósito no cubre la superficie de manera uniforme.

Es importante observar la baja cantidad de azufre depositado en todas las muestras, donde la depositada a $-1.000 [mV]$ es la que tiene mayor porcentaje (0,9% p/p) siendo aun así despreciable ante los contenidos de cobre de al menos 10 órdenes de magnitud superiores para la muestra con menor contenido. Este es un primer indicio a que la cinética de deposición de azufre es baja en este sistema o bien una superficie metálica favorece la deposición de cobre, tanto al inicio de la electrodeposición como durante el crecimiento de la película.

Se observa una cantidad apreciable de oxígeno, que según el mapeo coincide con las regiones de cobre (notoriamente se puede apreciar en la muestra de $-1.000 [mV]$), por lo que no solo hay cobre en exceso que se oxida una vez expuesta la muestra al ambiente, si no que cualquier sulfuro que se forme en el depósito puede ser inestable y puede que se descomponga para dar paso a formar óxidos de cobre.

A partir de la voltametría en la Figura 12 se puede observar que se alcanza un máximo de corriente a un potencial aproximado de $-950 [mV]$ para la curva de titanio, luego se tiene un comportamiento similar a una meseta antes de que exista un nuevo incremento de corriente que se asocia a la evolución de hidrógeno. Este comportamiento indica que se alcanza una cinética controlada por transferencia de masa a potenciales mayores a $-950 [mV]$. Para potenciales menos catódicos se podría decir que hay un control mixto. El control de la cinética es relevante para determinar la velocidad a la que crece de la película, pero efectivamente se logra un control por transferencia de masa en los potenciales superiores a $-950 [mV]$, lo cual es lo deseable para un crecimiento homogéneo, ya que no hay sitios preferenciales donde una menor resistencia eléctrica favorezca el crecimiento en regiones del depósito al ser más delgadas, como puede ocurrir durante

la transferencia de carga. Esto se puede ver en Figura 15.

Se puede ver hacia el final de la cronoamperometría del depósito sintetizado a entre -1.000 [mV] y -1.050 [mV] que hay un aumento de la corriente. Esto puede deberse a que en el potencial de trabajo existe una mayor evolución de hidrógeno, que podría originar un depósito poroso y por consiguiente con mayor área. El aumento de corriente puede tenerse a partir de cierto grosor o bien paralelo al crecimiento de la película como en el caso de la electrodeposición a -1.050 [mV]. Este efecto de que haya más área para que evolucione hidrógeno causaría un efecto de retroalimentación positiva, de que mientras más crezca el depósito más burbujas hay y más se fragmente el depósito, por consiguiente, llevando a lo encontrado en el análisis SEM/EDS, con zonas delgadas o expuestas de titanio.

De existir una evolución de hidrógeno a potenciales menos catódicos se explicaría una formación no uniforme de la película a los bajos potenciales, dado que las burbujas estarían ocupando sitios activos en el sustrato donde no se podrían formar núcleos o se formarían tardíamente. Si estos sitios son preferenciales para la formación de hidrógeno sería esperable que quedaran estos espacios sin cubrirse, como lo muestra el análisis superficial.

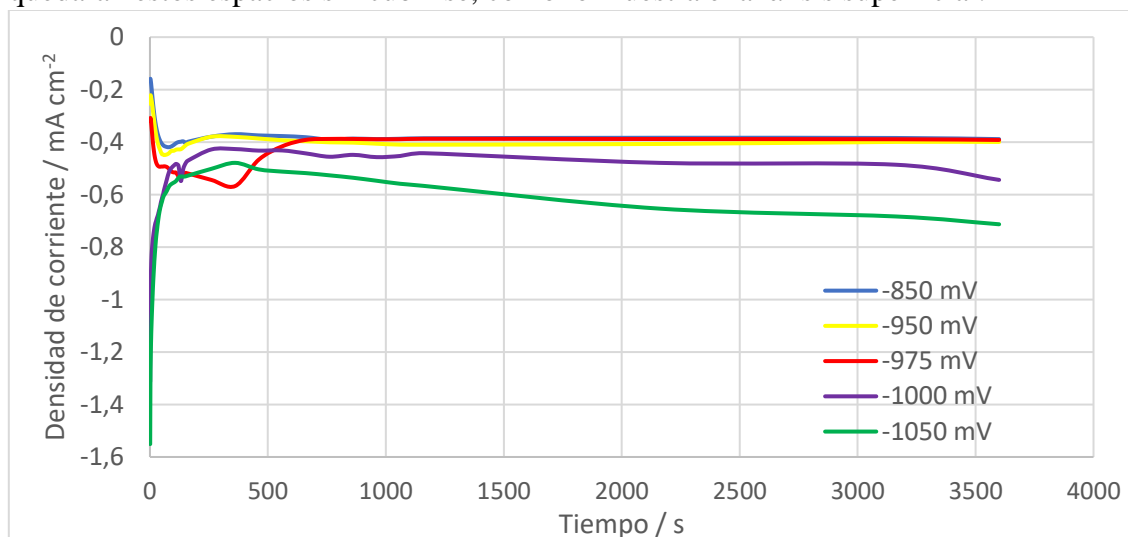


Figura 15: Cronoamperometrías de los depósitos sintetizados a distintos potenciales, durante un periodo de una hora en un sustrato de titanio.

Para los sustratos de vidrio cubierto con FTO se sintetizaron depósitos que se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

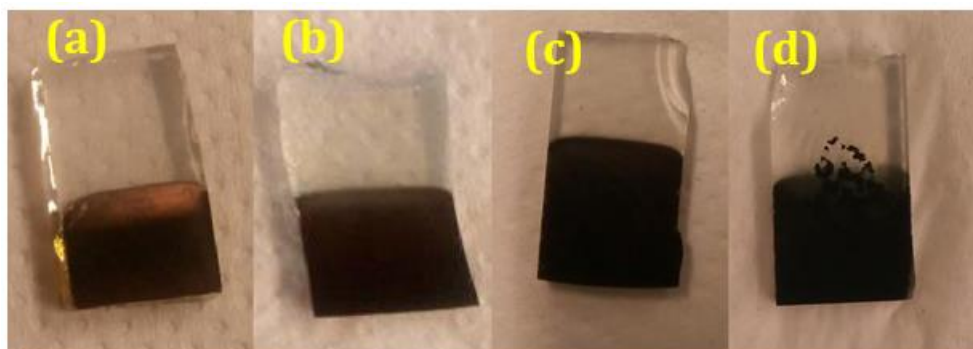


Imagen 14: Depósitos obtenidos en vidrio cubierto con FTO, sintetizados a distintos potenciales (vs la referencia) (a) -775 [mV], (b) -825 [mV], (c) -875 , (d) -925 [mV].

Similar a la tendencia descrita en los depósitos obtenidos en sustratos de titanio, los depósitos sintetizados a potenciales menos catódicos (-775 [mV]) mostraban un color rojizo lo que se ve en la Imagen 14 (a), lo que podría indicar un alto contenido de cobre, y a medida que se aumenta el potencial en el sentido catódico se obtienen depósitos más oscuros, que podría indicar la formación de un sulfuro. Sin embargo, a -925 [mV] se tiene un depósito fragmentado y desprendido, tal como ocurrió en los electrodos de titanio, a causa de la evolución de hidrógeno, por lo que potenciales superiores no entregarían depósitos adecuados para trabajar.

Dado que hay un alto contenido de cobre en los electrodos de titanio y que además se determinó, de la Figura 13 y la Figura 14, que la cinética de deposición de cobre tiene al menos un orden de magnitud superior a la cinética de deposición de azufre, se establece que se debe utilizar un sustrato donde la cinética de reducción de cobre disminuya. Si se tiene una disminución de la cinética de cobre es probable que la reacción de reducción de tiosulfato también disminuya, por lo que el sustrato a usar debería causar que ambas cinéticas sean comparables, dicho de otra forma, la disminución de la velocidad de la cinética de cobre debería ser mayor que la disminución de reducción de tiosulfato.

El sustrato de vidrio recubierto con FTO muestra en su voltametría picos anódicos adicionales a la oxidación de cobre, lo que indica que deberían haber compuestos adicionales reducidos en superficie. Esto podría indicar un mayor contenido de azufre en la superficie, a diferencia de los electrodos metálicos.

De la Figura 12, en la curva del sustrato de vidrio recubierto con FTO, se puede ver un máximo de corriente con una posible llegada a una meseta a partir de un potencial de -870 [mV] luego, al igual que en el caso de los electrodos de titanio, existen potenciales para que conlleven a una electrodeposición controlada por transferencia de masa. Este escenario es favorable, dado que, a diferencia del sustrato de titanio, se puede tener un control por transferencia de masa sin llegar a potenciales de -950 [mV], y por consiguiente se tendría una menor evolución de hidrógeno.

Dado que la conductividad de los electrodos de metal es mucho más alta que el de un semiconductor el hecho de tener un crecimiento controlado por transferencia de carga puede favorecer un crecimiento descontrolado y poco homogéneo. El hecho de que un electrodo tenga una menor conductividad implica que la caída de potencial a lo largo de este sea mayor, por ende,

las pérdidas óhmicas del electrodo suman otra resistencia a la cinética de las reacciones, siendo justamente lo que se busca para la reacción de reducción de cobre.

Sin realizar un análisis superficial, por criterios cualitativos se decidió trabajar con el sustrato de FTO, el cual podría tener una cinética de cobre más lenta que los electrodos metálicos, por el argumento expuesto previamente. Se discutirán las ventajas adicionales de una caracterización a los sustratos en la sección 6.6.

En la cronoamperometría de la Figura 16 se ve que en el potencial de -925 [mV] muestra una caída de la corriente alrededor de los 3.200 segundos de deposición, esto puede deberse por un quiebre del depósito debido a su baja estabilidad mecánica, lo cual se verifica con el depósito que se obtiene posterior a la síntesis, donde al lavar el electrodo se desprende el material depositado. Así el potencial elegido para trabajar en las pruebas posteriores fue aquel que dio el depósito más oscuro sin un desprendimiento de la película, por lo que se decidió utilizar el potencial de -875 [mV].

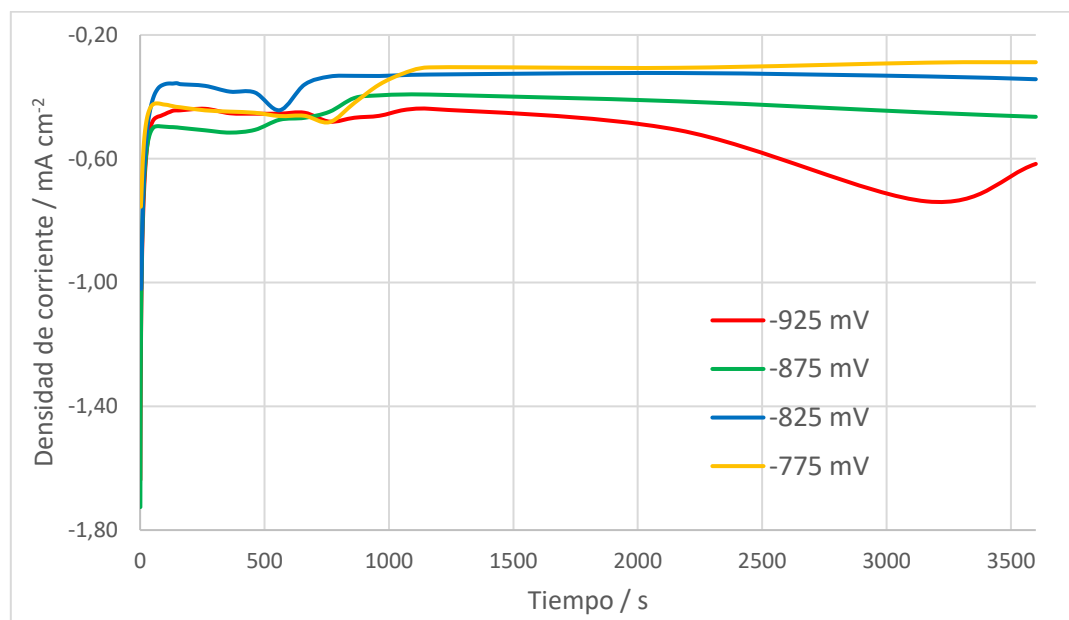


Figura 16: Cronoamperometrías de los depósitos sintetizados a distintos potenciales, durante un periodo de una hora en un sustrato de vidrio cubierto con FTO.

6.2.2 Efecto del tiempo

Dado que los depósitos pueden tener un grosor insuficiente para ser caracterizados por EDS, se decidió probar otros tiempos de electrodeposición. Otra ventaja de tener distintos grosores de películas es poder regular el coeficiente de absorción de luz del semiconductor, ya que mientras más grueso el depósito más capacidad tiene de absorber luz, aunque existe un contraefecto de que más posibilidad de recombinación de los transportadores de cargas y una mayor resistencia eléctrica [50].

Se decidió incrementar el tiempo de electrodeposición, pero dado que a medida que el depósito crece aumenta la evolución de hidrógeno, esta contrarresta y fragmenta la formación de la película. Esto se verificó con un electrodo de titanio, pero igualmente se pudo apreciar la ruptura de la película en un sustrato de vidrio con FTO.

En la Imagen 15 se puede ver una fase sólida flotando en la solución. Se realizó la prueba de electrodeposición durante tres horas, la cual tuvo que ser detenida a las dos horas debido a la presencia de este sólido que flotaba en la superficie. Sumado a esto había depósitos negros decantados al final de la solución. Otro detalle a mencionar es el color de la solución, la cual es originalmente azul claro, se tornó verde, lo cual se puede deber a una excesiva precipitación de azufre en la solución, lo cual es indeseado, ya que implicaría un cambio en las condiciones de síntesis durante el experimento.

Esto lleva a decir que existe un grosor crítico a partir del cual la actividad de la evolución de hidrógeno aumenta o bien la resistencia mecánica no es suficiente para sostener el depósito que se forma y este se rompe.

Ante este escenario, se decidió no aumentar el tiempo de electrodeposición, ya que sería contraproducente producir un depósito que se desprende.



Imagen 15: Depósito desprendido durante una prueba de electrodeposición superior a una hora en un sustrato de titanio.

6.2.3 Efecto del pH

Dado que la evolución de hidrógeno es un factor que incide negativamente en la formación de la película, con la finalidad de obtener un depósito más uniforme y mecánicamente estable, se decidió probar condiciones menos ácidas, de manera que evolucionara menos hidrógeno, dado que al aumentar el pH el potencial de equilibrio de la REH decrece, por lo tanto, al mantener el potencial aplicado durante la síntesis, el sobrepotencial sobre dicha reacción disminuirá.

Se realizaron voltametrías a distintos pH como se puede ver en la Figura 17, a partir de las cuales se puede ver que se disminuye la densidad de corriente de todos los procesos conforme aumenta el pH.

Se ve una disminución en el pico asociado a la formación del depósito, la cual puede deberse a que la especie de cobre complejada con EDTA varía su concentración según el valor del pH. Según un estudio en el rango de pH de 4 a 6 existen dos complejos predominantes $Cu(HEDTA)^-$ y $Cu(EDTA)^{2-}$, teniendo la primera especie en mayor concentración a menor pH [51]. Una especie más negativa tenderá desplazarse menos hacia el cátodo, dado que es un electrodo negativo, ya que la migración provocaría su transporte hacia el ánodo. El potencial de deposición de cobre con EDTA protonado es mayor que el de la especie no protonada [52], por lo tanto el sobrepotencial es mayor a pH más ácido, y tendría una mejor cinética de deposición si es que la especie protonada es más abundante, esto se verifica en la Figura 18. Se puede ver además una disminución en los picos de oxidación que confirma una menor cantidad de depósito formado.

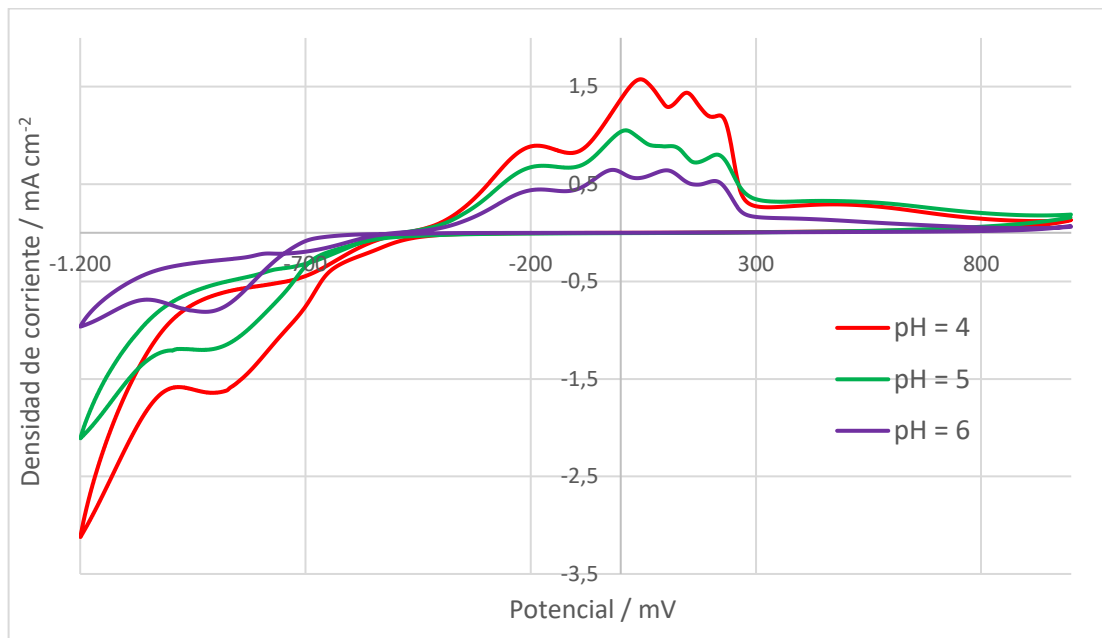


Figura 17: Voltametrías de la solución precursora a diferentes valores de pH en sustrato de vidrio cubierto con FTO.

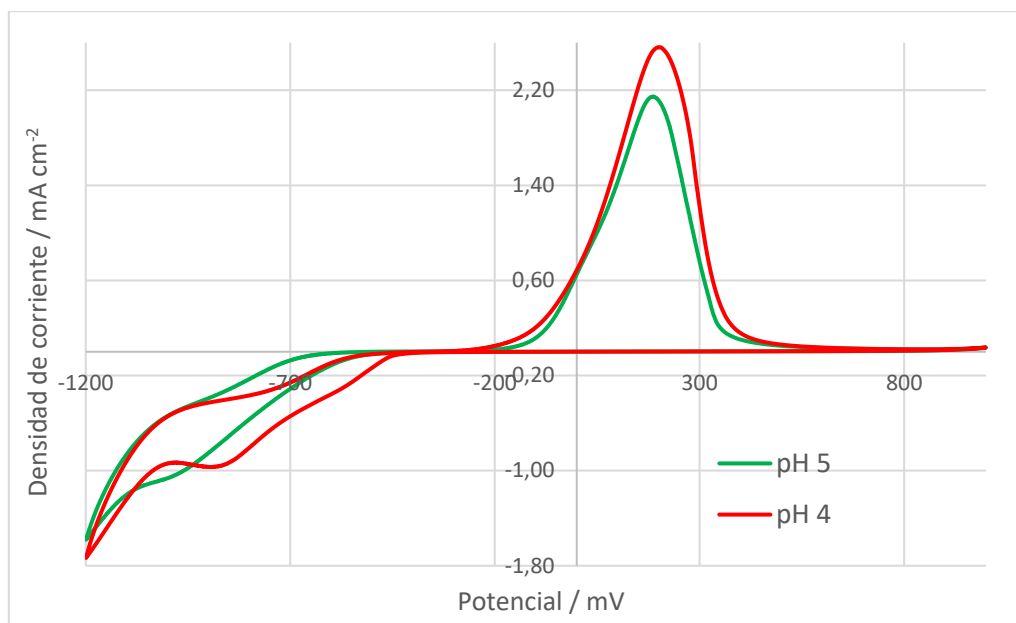


Figura 18: Voltametría de soluciones de sulfato de cobre 0,01 [M] y EDTA di-sodio 0,05 [M] a pH 4 y 5.

Viendo los picos finales efectivamente se puede ver cómo disminuye la evolución de hidrógeno, lo que logra producir depósitos más firmes al aumentar el pH, tal como se deseaba.

A un pH de 6 el depósito obtenido era más rojizo que los depósitos obtenidos a pH 4 y 5, los cuales eran similarmente oscuros, por lo que se podría pensar que 2 unidades de pH desfavorecen la deposición de azufre, la cual según el mecanismo de Davis [43], mostrado en la ecuación (67), es un mecanismo que se ve beneficiado por la presencia de protones, al igual que la reacción de reducción propuesta por Protopopoff y Marcus [38], mostrado en las ecuaciones (70) y (71), donde también existe un consumo de protones, por ende sería esperable que a pH 6 existiera una mayor cantidad de cobre.

De esta manera se decide trabajar con pH 5, puesto que dará como resultado un depósito mecánicamente más estable.

6.2.4 Efecto de la concentración

Con el objetivo de disminuir la cantidad de cobre en las muestras y así poder tener un mejor control de la cantidad de cada elemento en el depósito se decidió disminuir la cantidad de cobre en la solución precursora, puesto que las pruebas en titanio mostraron que la deposición de cobre podría tener una mayor cinética que la deposición de azufre, de manera que depósitos con menos cobre podrían dar como resultado una fase estequiométrica de algún sulfuro.

Como se muestra en la Figura 19 el disminuir la concentración de cobre tiene un efecto en el pico de formación del depósito, lo cual es lógico, dado que la deposición de cobre aporta a dicha corriente, pero aunque se mantiene la cantidad de tiosulfato, la disminución de la corriente catódica baja proporcionalmente a la concentración en cobre de la forma que se muestra en la Tabla 6, donde se ve que el máximo de densidad de corriente obtenido es fuertemente influenciado por la concentración de cobre, lo que indica que la formación del depósito es muy dependiente de la

cantidad de cobre en solución, mientras que el aporte de la corriente de tiosulfato es bajo, lo que podría dar indicios de una cinética muy baja.

Viendo el segundo pico de oxidación se ve cómo varía la oxidación de cobre, lo cual es esperable, mientras que no se tiene una variación de la cantidad del supuesto ion sulfuro a azufre hasta una disminución del 50% de la cantidad de cobre, donde el primer pico de oxidación disminuye significativamente por lo que se podría intuir que el cobre en solución tiene un efecto sobre la reducción del tiosulfato y su electrodeposición.

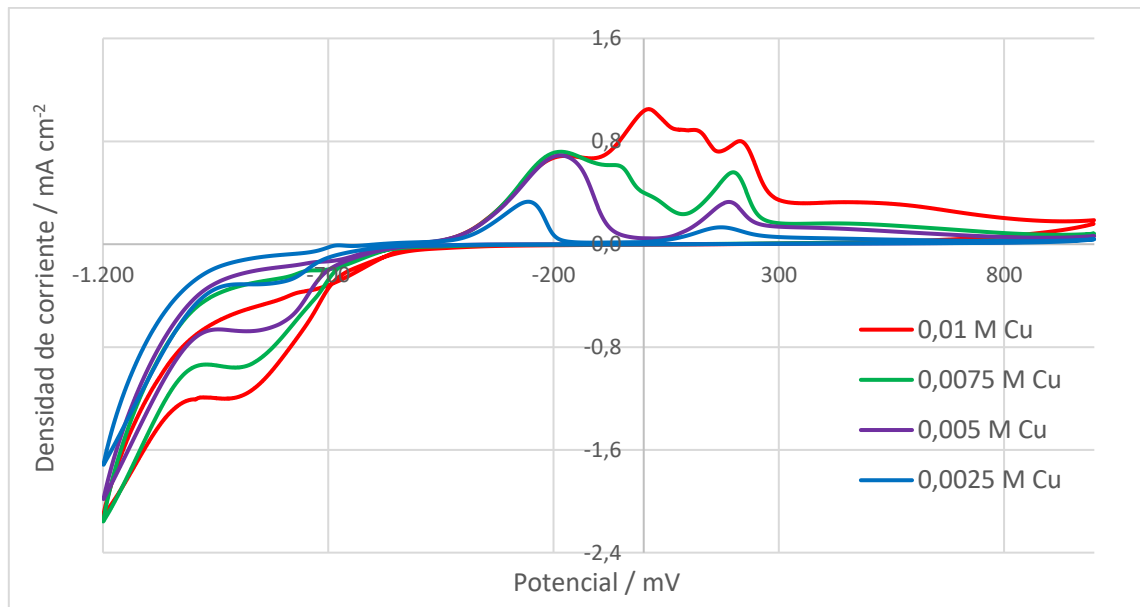


Figura 19: Voltametrías de la solución precursora con distintas concentraciones molares de sulfato de cobre.

Tabla 6: Porcentaje de la corriente máxima obtenida del pico de reducción asociado a la formación del depósito cuando varía la concentración de cobre. El 100% corresponde a la densidad de corriente máxima obtenida de la voltametría con concentración de cobre 0,01 [M].

Concentración de cobre [M]	Densidad de corriente máxima [mA cm ⁻²]	Porcentaje de la corriente máxima obtenida
0,0100	-1,20	100%
0,0075	-0,95	79%
0,0050	-0,67	56%
0,0025	-0,30	25%

Se sintetizaron depósitos a las distintas concentraciones probadas en las voltametrías. Los depósitos obtenidos después de una hora eran delgados y translúcidos, y ya para una proporción de cobre:tiosulfato de 0,75:1 el depósito obtenido no tenía adherencia, como se ve en la Imagen 16. A proporciones menores a 0,75:1 el desprendimiento del depósito aumentó, por lo que se concluyó que disminuir la cantidad de cobre es negativo para la formación del depósito. A su vez aumentar la cantidad de cobre sería perjudicial en las condiciones de síntesis actuales, ya que el depósito resultante tendría más contenido en cobre.

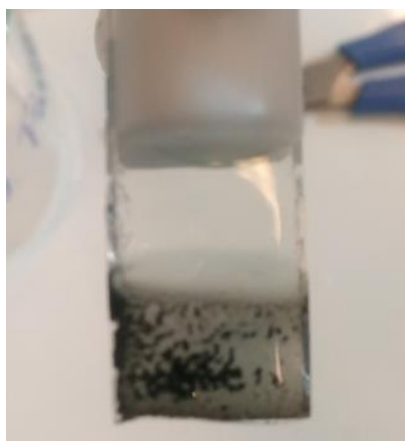


Imagen 16: Depósito obtenido desprendido y suspendido en agua encima del sustrato después de una hora de electrodeposición a $-875 [mV]$ vs la referencia en una solución con razón cobre:tiosulfato igual a 0,75:1 a pH 5.

La explicación de por qué esto ocurre se basa en que el tiosulfato tiene una cinética mayor sobre una superficie de cobre. Esto se comprueba realizando voltametrías de soluciones de tiosulfato de sodio sobre un electrodo de vidrio recubierto con FTO y un electrodo de cobre, que se muestran en la Figura 20 y en la Figura 21, respectivamente, donde se puede ver que la corriente de reducción del tiosulfato es diez veces mayor en el sustrato de cobre.

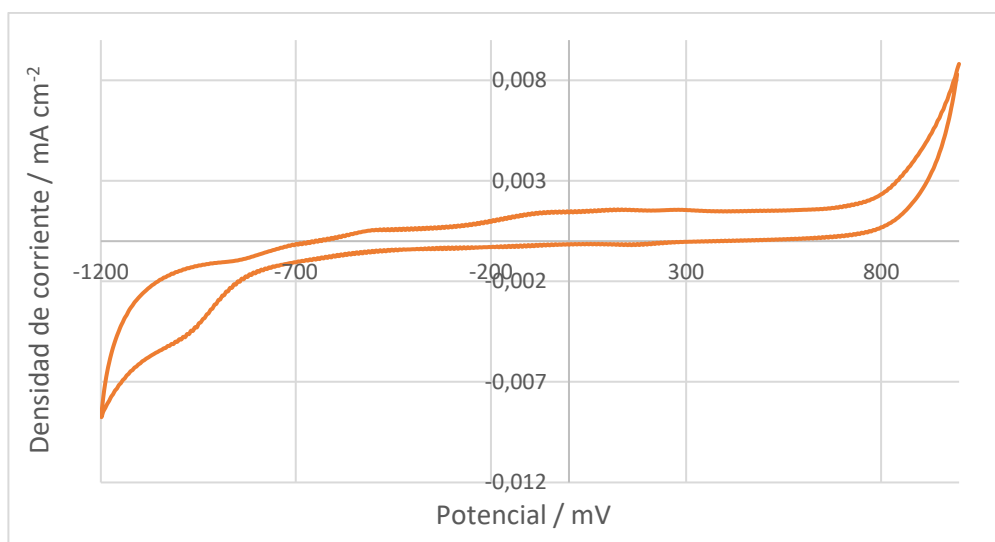


Figura 20: Voltametría de una solución de tiosulfato de sodio a una concentración de $0,01[M]$ y pH 5 en un sustrato de vidrio recubierto con FTO. Potencial aplicado entre $-1.200 [mV]$ y $1.000 [mV]$ vs la referencia, a una velocidad de $20 [mV s^{-1}]$.

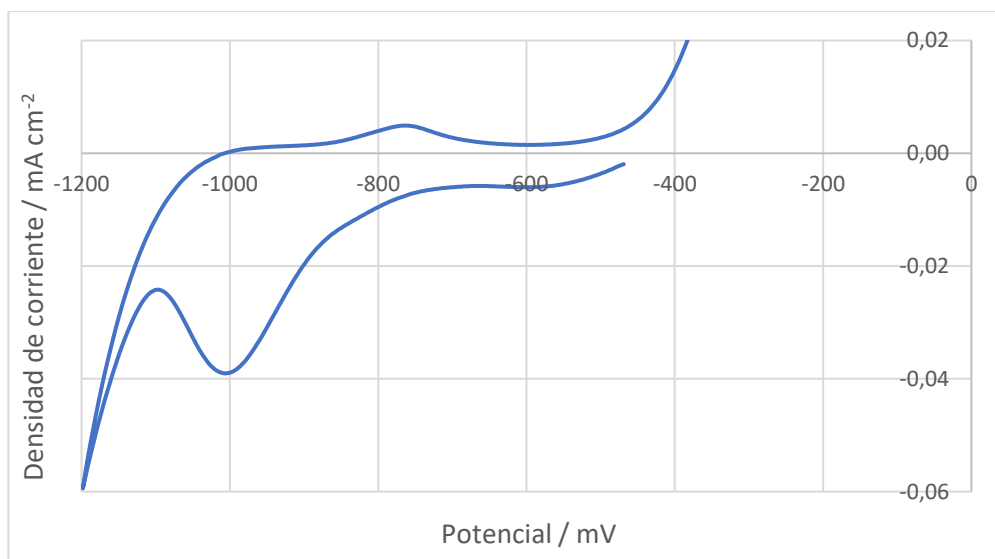


Figura 21: Primer ciclo de una voltametría de una solución de tiosulfato de sodio a una concentración de $0,01[M]$ y pH 5 en un sustrato de cobre. Potencial aplicado entre $-1.200 [mV]$ y $1.000 [mV]$ vs la referencia, a una velocidad de $20 [mV s^{-1}]$.

De estos resultados se desprende que el cobre, una vez depositado en el sustrato de FTO, permite que el tiosulfato se reduzca a una tasa mayor, por lo que al reducir la cantidad de cobre en la solución precursora, puede ocurrir que la hasta una proporción de 0,5:1 se pueda asegurar una superficie de cobre que mantenga intacta la tasa de reducción del tiosulfato con respecto al caso original de proporción 1:1. Así bajo la proporción de 0,5:1 no hay suficiente cobre que permita aumentar la reducción de tiosulfato, lo cual explicaría que a la razón cobre:tiosulfato de 0,25:1 el primer pico de oxidación asociado a la forma reducida del compuesto de azufre haya disminuido su magnitud.

En vista de los depósitos obtenidos y de saber el comportamiento de la reducción del tiosulfato se decide no disminuir la concentración de cobre, puesto que no permite obtener depósitos con una correcta adherencia y disminuiría el contenido de azufre en el depósito. Tampoco se aumentará la concentración de cobre dado que solo daría como resultado un depósito más rico en este elemento.

Se propone aumentar la concentración de tiosulfato a riesgo de que se pierda la deposición controlada por transferencia de masa, pero dada la necesidad de tener más azufre en el depósito y la infactibilidad de reducir la cantidad de cobre, ésta parece la alternativa más viable.

6.2.5 Efecto de la temperatura

La temperatura tiene varios efectos en un sistema electroquímico, partiendo por modificar el equilibrio de las especies, y por consiguiente el potencial de equilibrio, tal como lo muestra ecuación de Nernst. El modificar el potencial de equilibrio tiene una consecuencia en el sobrepotencial que se genera cuando se aplica un potencial fijo, lo cual influye directamente en la cinética, la que a su vez se ve afectada por la temperatura, de la misma forma que las reacciones moleculares, un aumento de temperatura se traduce en un aumento de energía del sistema, por lo que las especies se vuelven más reactivas cuando se está en un sistema endotérmico.

En el caso de un sistema electroquímico el efecto de la temperatura se refleja en la ecuación de Butler-Volmer, pero adicionalmente se conoce que la difusión de las especies es dependiente de la temperatura, de modo que la temperatura debería mejorar la cinética en los distintos regímenes de control.

En la literatura se reporta que un aumento de la temperatura en el sistema aumenta la cristalinidad del depósito obtenido, por lo que se probó incrementar la temperatura de 25°C a 40 y 60 °C.

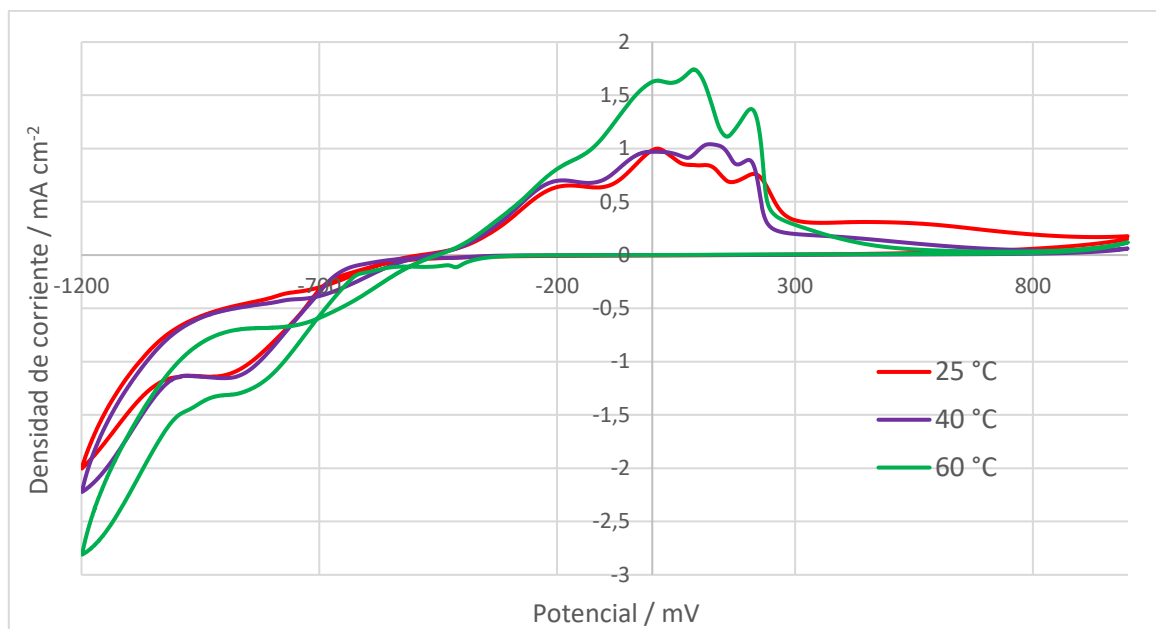


Figura 22: Voltametrías de la solución precursora a pH 5 a distintas temperaturas en sustratos de vidrios cubiertos con FTO.

En la Figura 22 se puede ver que al aumentar la temperatura de 25 a 40 °C no tiene un efecto significativo en la formación del depósito, mientras que en los picos de oxidación se puede ver una leve mejora en el proceso oxidativo del cobre y las oxidaciones posteriores de especies de azufre, lo cual no es muy relevante para la síntesis. Sin embargo, se puede ver que la evolución de hidrógeno aumenta, lo que se ve aun más notorio a los 60 °C. Este cambio es negativo puesto que la REH daña el crecimiento de la película. A 60°C se tiene una mayor densidad de corriente catódica en la formación del depósito, lo cual podría ser positivo si es que aumenta la cinética de reducción del tiosulfato, lo cual podría intuirse por el aumento de los picos oxidativos, pero se ve que el pico de la oxidación de cobre crece mucho más que los otros procesos, por lo que podría decirse que esta cinética es la que se ve más beneficiada al aumentar la temperatura.

Los depósitos obtenidos a mayores temperaturas mostraron tener mayor desprendimiento del material sintetizado según más se aumentaba la temperatura, siendo a los 60 °C un desprendimiento que se pudo ver en la solución después de terminar la síntesis.



Imagen 17: Fragmentos de depósito sintetizado a 60°C por una hora, decantado en la solución.

A partir de los resultados aumentar la temperatura no sería beneficioso para la morfología del depósito, además que un crecimiento con una mayor cinética puede llevar a un depósito menos uniforme, pero el criterio de la utilidad de subir la temperatura queda determinado por la fotoactividad de los depósitos lo cual será revisado en la sección 6.4.

6.3 Tratamiento térmico y estabilidad de los depósitos

Los depósitos tratados térmicamente cambian su color, pasando de un color negro, como el mostrado en las imágenes anteriores a un color amarillo lo que ocurre a las distintas temperaturas de tratamiento, , como se ve en la Imagen 18. Mientras mayor la temperatura se ve un color amarillo anaranjado más intenso, lo que lleva a pensar que ocurrió una oxidación de los depósitos, generando Cu_2O , compuesto que según el tamaño de partícula tiene colores rojizos, anaranjados o amarillos [53], [54], [55], luego las distintas temperaturas del tratamiento generarían distintos tamaños de partículas haciendo distintos tonos de color.

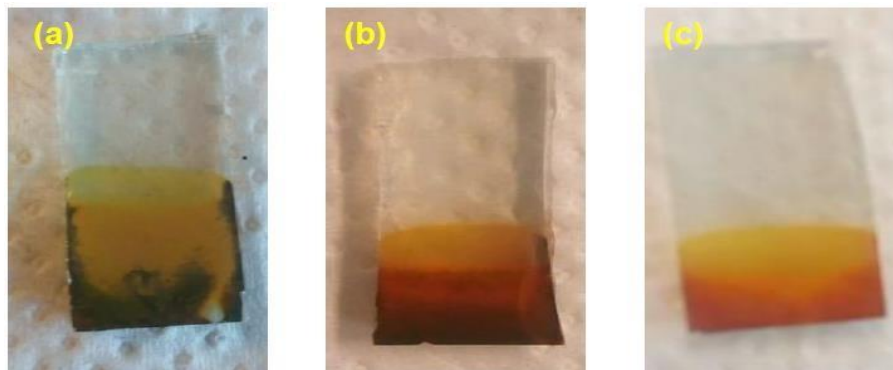


Imagen 18: Depósitos sintetizados a pH 5, 25°C y tratados térmicamente por una hora a distintas temperaturas: (a) 200 °C, (b) 300 °C y (c) 400 °C.

Esta oxidación puede deberse a oxígeno adsorbido del momento en el cual la muestra estuvo expuesta al aire y que no pudo ser removido con la bomba de vacío, o bien que el sistema de vacío-argón fuera insuficiente para desplazar todo el aire dentro del tubo y por consiguiente el oxígeno dentro del tubo reaccionó distribuyéndose uniformemente en el depósito.

Esto evidencia dos posibles problemas provenientes de la síntesis: si efectivamente se sintetizó un sulfuro este es altamente inestable, dando paso a la liberación de cobre el cual reaccionaría con oxígeno (siendo esta inestabilidad explicada por Y. X. Yu *et al.* y mencionada en la sección 3.3), o bien existe una cantidad amplia de cobre metálico libre que no está interactuando con azufre y por consiguiente está disponible para oxidarse.

Los depósitos al ser expuestos al aire después de la síntesis, pasado un tiempo de aproximadamente un día se tornan amarillos con una intensidad menor a la de los depósitos tratados térmicamente, pero de todas maneras es posible que independiente de la temperatura exista una inestabilidad de los depósitos.

Los depósitos post-tratamiento fueron sometidos a una voltametría cíclica para saber la naturaleza electroquímica del depósito con el color distinto. Por esto fueron aplicados potenciales catódicos (entre 0 a -700 [mV] vs la referencia) para ver su comportamiento bajo condiciones en las cuales debería producir hidrógeno posteriormente en las pruebas de fotoactividad.

Las voltametrías realizadas a los depósitos se representan por la Figura 23 y muestran cómo existen picos de reducción no asemejables a una reacción de evolución de hidrógeno, cuya curva debe ser un incremento continuo de corriente y no debería observarse un pico como en otros procesos.

Al hacer ciclos sucesivos se puede ver que la corriente catódica va disminuyendo, y al ser realizada esta voltametría en una solución buffer la concentración de protones no debería disminuir, por lo que se descarta completamente que estos picos sean hidrógeno producido por una superficie inerte, si no que se puede asumir que los procesos catódicos son reducciones del depósito tal vez acoplados inicialmente con una evolución de hidrógeno, pero después de tres ciclos entre 0 y -700 [mV] se tiene una densidad de corriente catódica de magnitud casi nula en la escala de los mA cm⁻².

Se puede ver que al final del primer ciclo se tiene una corriente anódica donde antes no se registraba corriente, esto puede significar que un compuesto reducido que antes no estaba disponible se está oxidando. Si inicialmente se tiene un óxido de cobre, este partiría solo reduciéndose, formando cobre metálico, el cuál después se podría oxidar a ion cúprico, lo que también explicaría que existiera un pico de reducción nuevo al partir el segundo ciclo (y en ciclos posteriores) puesto que este ion cúprico en solución se podría electrodepositar nuevamente.

En vista de este comportamiento donde se llega a un estado aparente de no más reducción (via voltametría), se decidió hacer un tratamiento de reducción a los depósitos tratados térmicamente. Este tratamiento se llevó a cabo via cronoamperometría y se decidió utilizar un potencial de -700 [mV], tal como el extremo de la voltametría realizada, de modo que se pudo alcanzar a ver un segundo pico, por ende si hay más de una especie en superficie que debe reducirse, a ese potencial sí se podría tratar.

El tiempo de la cronoamperometría fue ajustado a medida que se trataron los depósitos, decidiendo llegar a una corriente de reducción lo más cercana a un estado estacionario. Así se estimó que en cinco minutos las muestras estaban listas cuando eran tratadas térmicamente a 200 °C, generando una curva de cronoamperometría como se muestra en la Figura 24, donde se ve que a los cinco minutos se alcanza una corriente diez veces más baja que la corriente inicial. Las muestras tratadas a temperaturas más altas requirieron mayor tiempo de reducción para alcanzar valores similares de corriente, las cronoamperometrías se adjuntan en el Anexo 3.

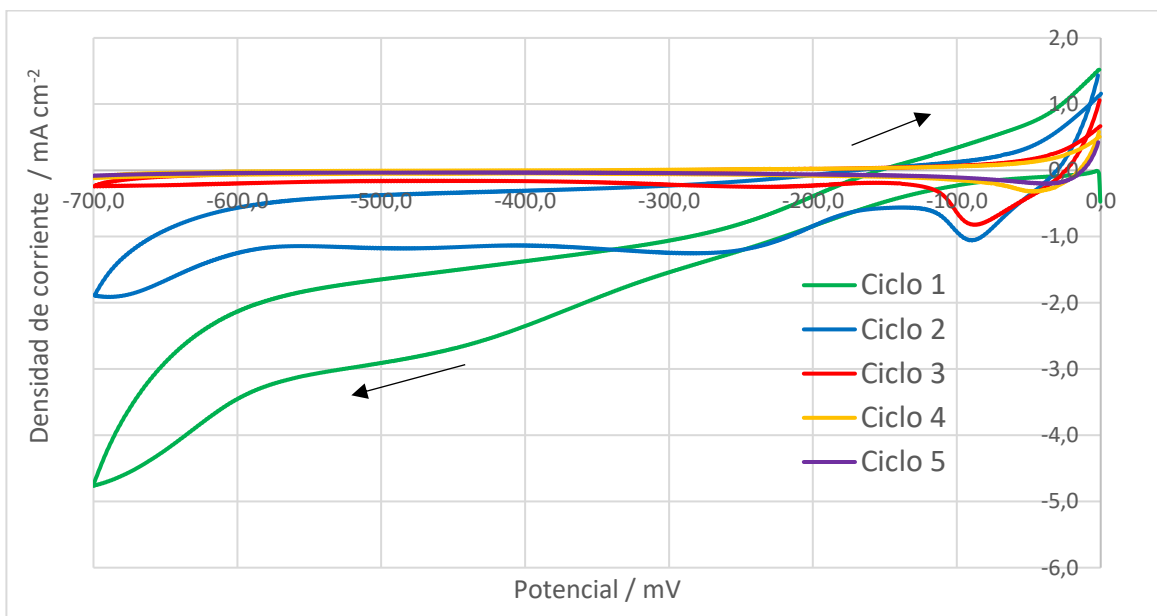


Figura 23: Voltametría cíclica entre 0 y -700 [mV] de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [mV s⁻¹]. Las flechas negras indican el sentido de la voltametría.

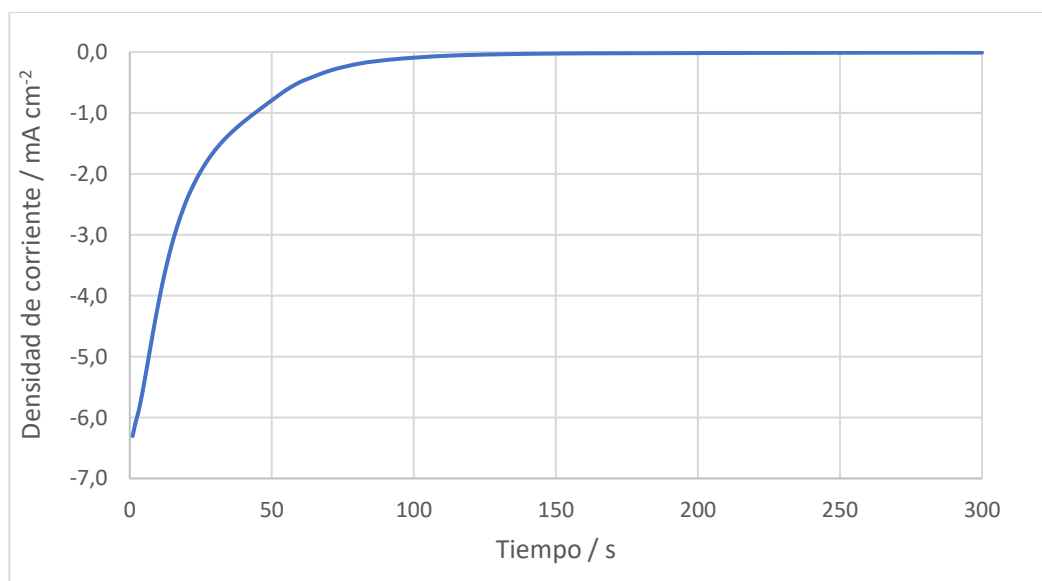


Figura 24: Cronoamperometría de reducción de un depósito tratado térmicamente a 200 °C. Voltaje aplicado de 700 [mV] vs la referencia por 300 segundos.

El resultado del tratamiento fue una restauración del depósito a su aspecto inicial similar al estado posterior a la síntesis, tal como se ve en la Imagen 19, sin embargo, este estado no fue estable ya que al término de una hora reapareció la fase amarilla. Por esto el tratamiento de reducción se realizó justo antes de hacer las pruebas de fotoactividad.

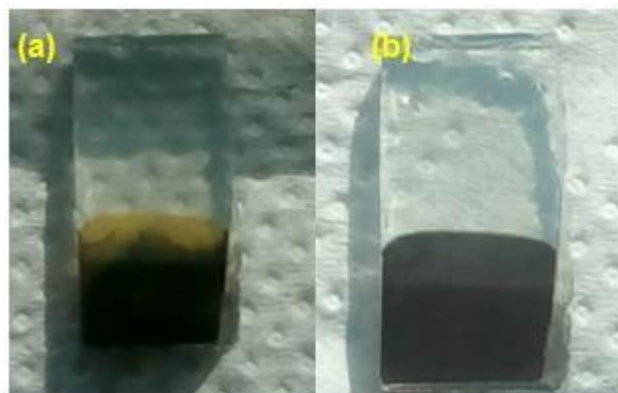


Imagen 19: Aspecto de los depósitos (a) después del tratamiento térmico y (b) después del tratamiento de reducción.

6.4 Fotoactividad

Se realizaron pruebas de fotoactividad para los distintos tipos de depósitos obtenidos a distintas temperaturas de síntesis, tratados térmicamente a distintas temperaturas y sin tratar térmicamente.

Se puede ver en la Figura 25 (a) una similitud con la voltametría de la Figura 23, en la cual hay un pico de reducción inicial y posteriormente se tiene una corriente anódica a partir del segundo ciclo, indicando la oxidación de algo que no estaba previamente. La muestra fue reducida previamente, por lo que no deberían aparecer picos de reducción, exceptuando una corriente similar a la de hidrógeno, la cual no se muestra en los siguientes ciclos, y aunque existan periodos de luz tampoco se ve un aumento de la corriente, por lo que se podría decir que el depósito obtenido no es estable después del tratamiento de reducción aunque sea por breves periodos, y además no es fotoactivo ni catalítico para la evolución de hidrógeno.

Es posible que una exposición al aire cause una oxidación inmediata de cobre que quede expuesto después del tratamiento de reducción, explicando la alta corriente catódica obtenida en el primer ciclo. Según un diagrama de Pourbaix de cobre presentado en la Figura 69 en el Anexo 4, se puede ver que a pH igual a 5 tanto el óxido de cobre (II) como el óxido de cobre (I) no son estables para potenciales de 0 [V] de la referencia (equivalentes a 0,197 [mV] versus el potencial estándar de hidrógeno) y a potenciales menores la única especie estable es el cobre metálico, por lo que se piensa que efectivamente existe una reducción de un óxido de cobre a cobre metálico.

Como se puede ver en la Figura 25 (b) la corriente obtenida a los -500 [mV] va decreciendo con los últimos ciclos (descartando el primer ciclo, ya que está ocurriendo un proceso de reducción del depósito), por lo que el material no tiene actividad en el rango de prueba además de que muestra que se reduce algo que va desapareciendo en el tiempo, lo que explicaría la disminución de la

corriente con el paso de los ciclos, es decir que existe una degradación del depósito o que aun no se alcanza una estabilidad con respecto a los posibles óxidos que se forman.

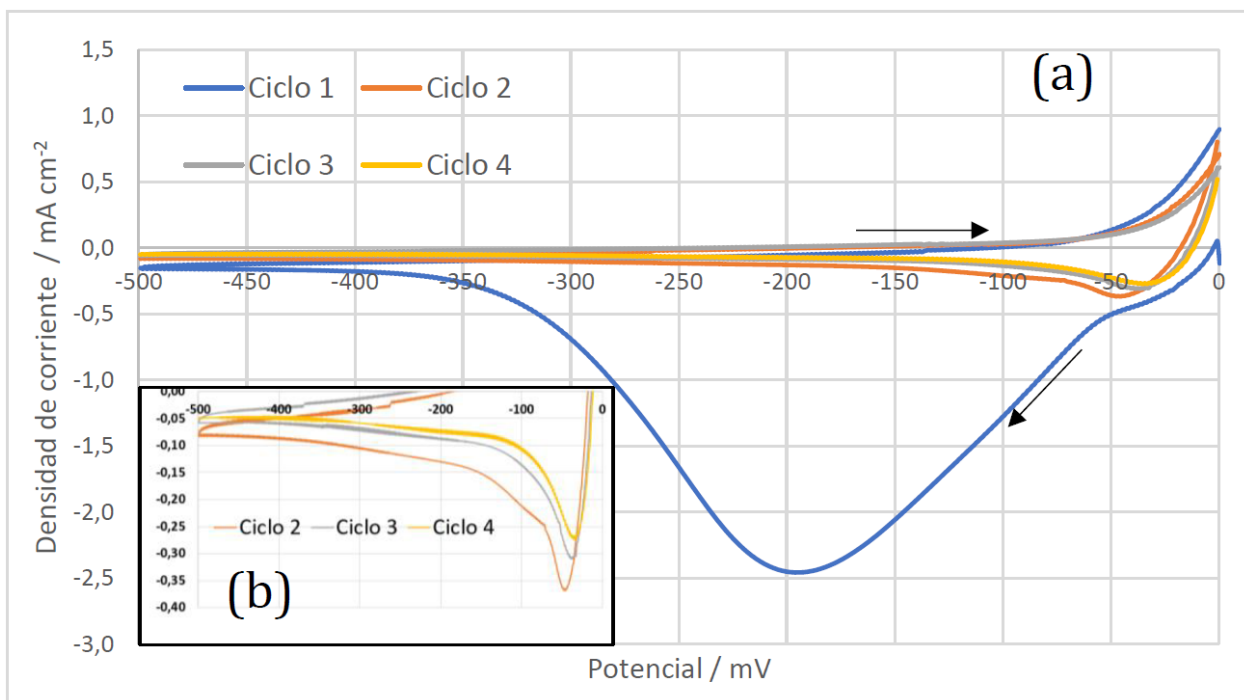


Figura 25: (a) Voltametría de una muestra tratada a 200 °C, sintetizada a 25 °C a pH 5 y reducida a 700 [mV] durante 10 minutos, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos. Cuatro ciclos entre 0 y -500 [mV], velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹] y potencial inicial de 0 [mV]. Las flechas negras indican el sentido de la voltametría. (b) Aumento de los últimos tres ciclos.

Curvas con comportamientos similares se obtuvieron para los depósitos tratados a las temperaturas de 300 y 400°C, los cuales si bien muestran distintas densidades de corrientes, como se ve en las Figura 26 y Figura 28; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, esto está sujeto a cuántos ciclos sea sometida la muestra, puesto que mientras más ciclos se realizan más decrece la corriente, dando a pensar que el depósito no se estabiliza durante las pruebas. Esto se puede ver en la tercera voltametría realizada a la misma muestra tratada a 300 °C, en la Figura 27, donde se tiene una densidad de corriente de -0,05 [mA cm⁻²].

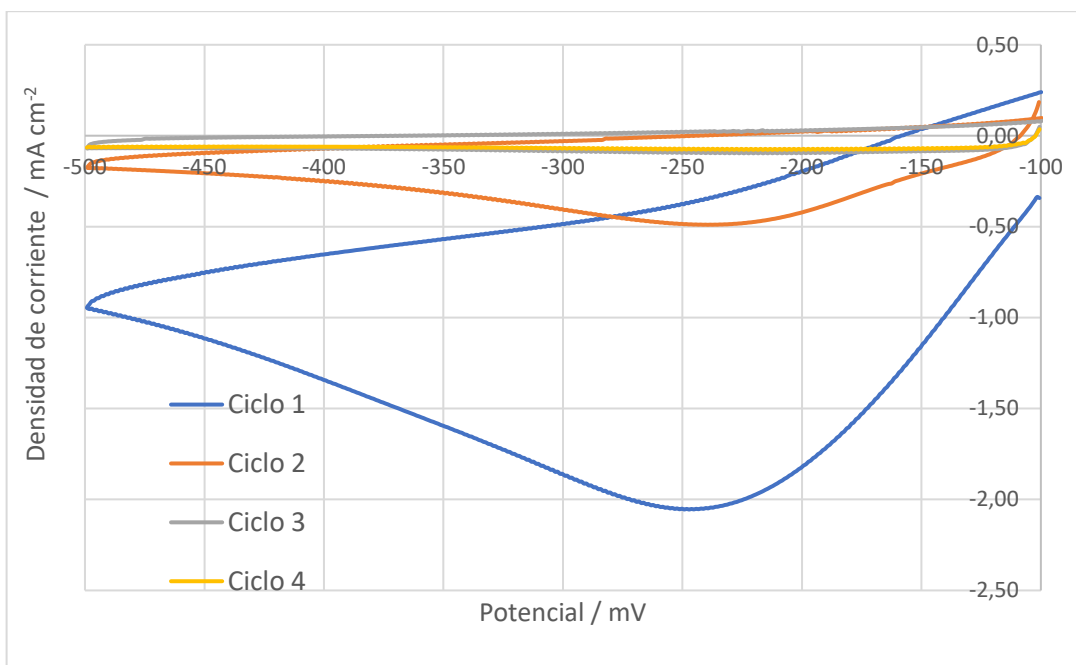


Figura 26: Voltametría de muestra tratada a 300 °C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.

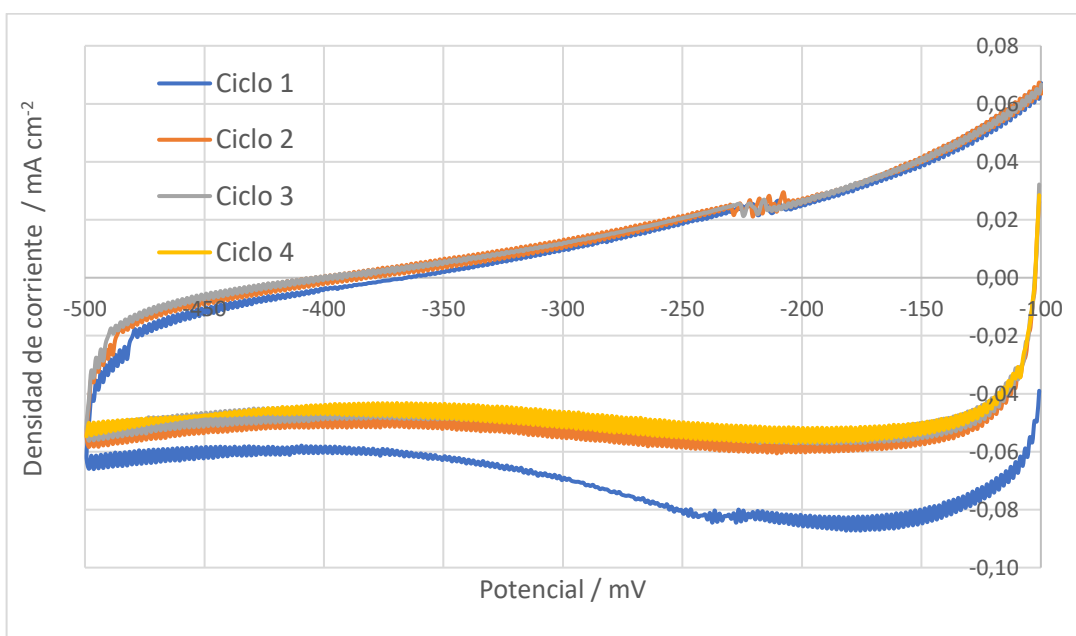


Figura 27: Tercera voltametría a una muestra tratada a 300°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.

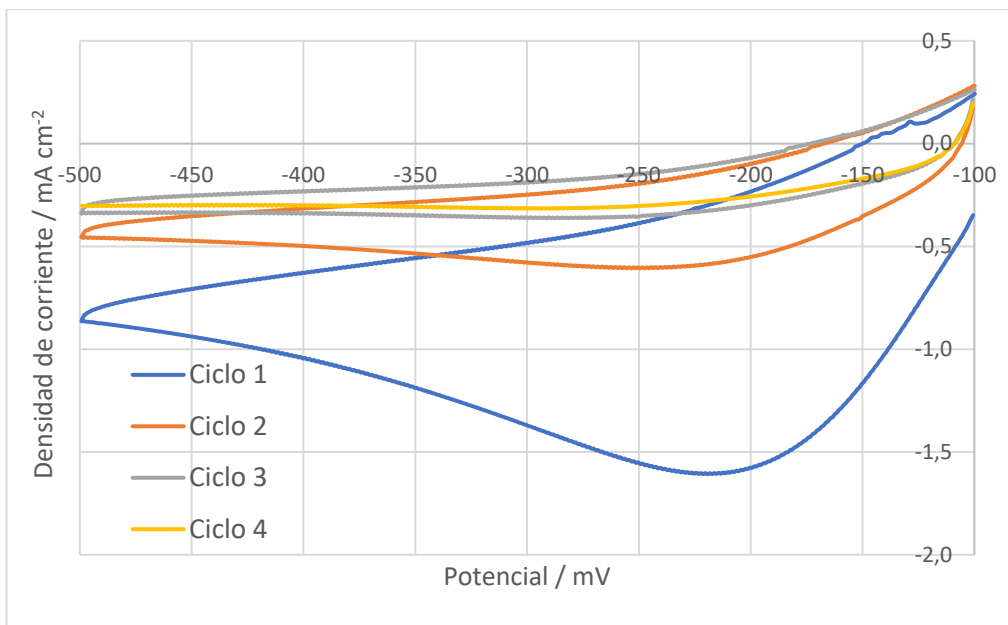


Figura 28: Voltametría de una muestra tratada a 400°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.

Los depósitos sintetizados a distintas temperaturas tampoco mostraron fotoactividad, aunque solo tienen un gran pico de reducción en el primer ciclo y luego la corriente se vuelve baja y no parece variar significativamente, por lo que tal vez hay una menor formación de óxido de cobre, lo cual puede deberse a una menor cantidad de depósito. Este comportamiento se puede ver en las Figuras 29 y 30.

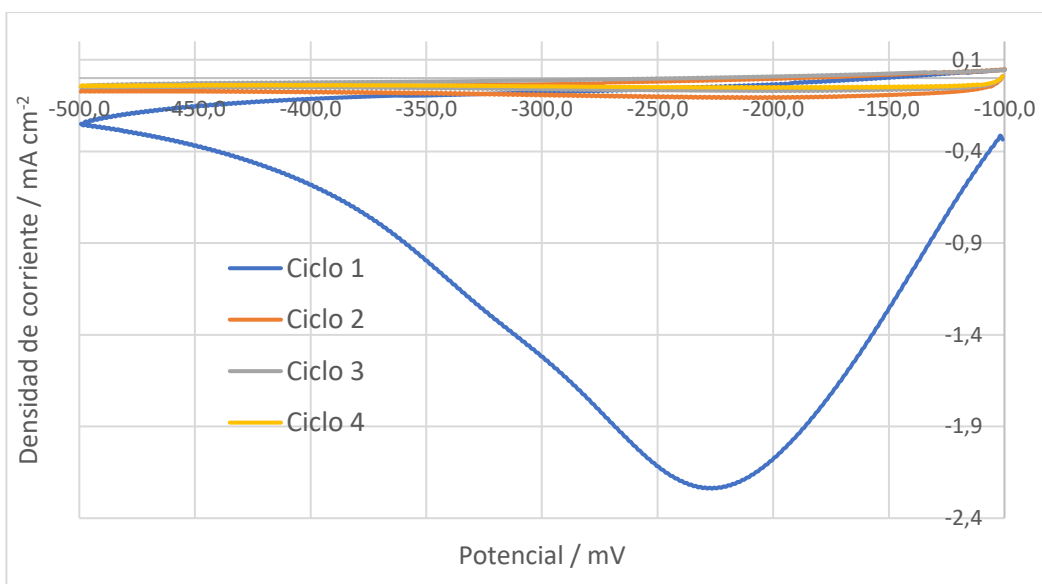


Figura 29: Voltametría de una muestra sintetizada a 40°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.

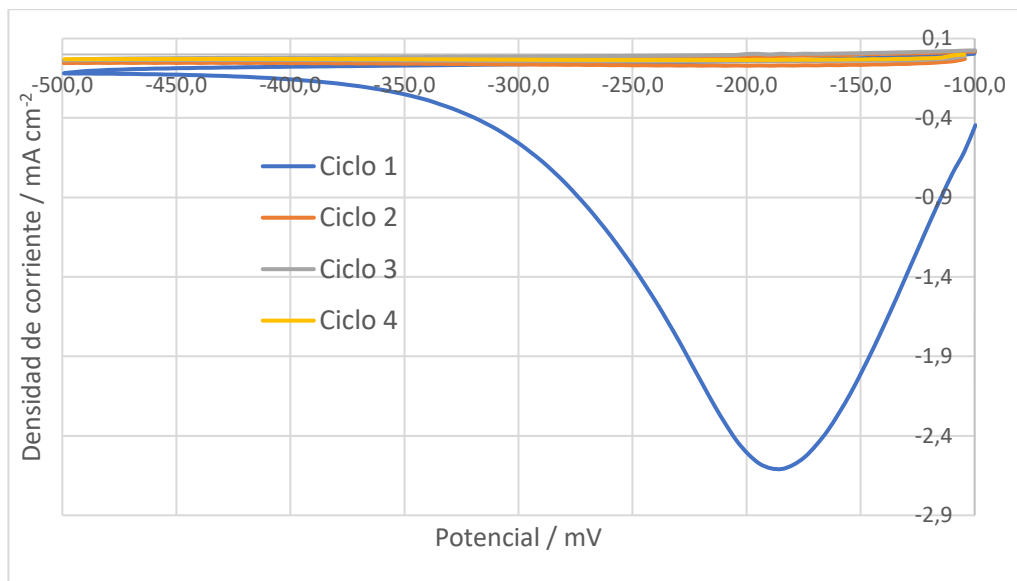


Figura 30: Voltametría de una muestra sintetizada a 60°C, con exposición a intervalos de luz cada dos segundos.

Si bien es posible la existencia de un óxido de cobre (I) (Cu_2O), este compuesto también es un semiconductor con fotoactividad, cuyo problema es su inestabilidad en condiciones de reducción, pero en las pruebas no se aprecia una fotoactividad aun cuando el material se puede estar reduciendo. Esto se puede deber a que dentro del depósito existe una fase de cobre metálico la cual no está oxidada, esto generaría una conformación en la cual los semiconductores no pueden transportar sus cargas a través de toda la película, y por ende la luz no favorece el flujo de electrones.

Esto es posible dado que el cobre tiene un valor energético del nivel de Fermi de - 4,53 a - 5,10 eV [56], mientras que el nivel de Fermi del óxido de cobre (I) depende del dopaje de dicho semiconductor. En el estudio de McShane et al. óxidos de cobre (I) fueron sintetizados a partir mediante electrodeposición de cobre en un sustrato de ITO, obteniendo $p-Cu_2O$ y $n-Cu_2O$ con un valor energético del nivel de Fermi de -4,7 eV y -4,2 eV, respectivamente [56]. Dependiendo del óxido de cobre (I) obtenido en el depósito se puede tener una unión metal-semiconductor de tipo óhmica o tipo Schottky.

En la primera el nivel de Fermi del semiconductor es menor al del metal, de modo que en el equilibrio los electrones fluyen desde el metal hacia el semiconductor llenando la banda de conducción, provocando que un potencial externo trate la unión como un resistor [57]. En este escenario la luz generaría un aumento del nivel de Fermi del semiconductor, lo cual debería fomentar un flujo de electrones desde el metal hacia el semiconductor, lo cual es deseado, pero si previamente el metal ya provocó una acumulación de carga en el semiconductor, se tendría un escenario similar al anterior con el potencial auxiliar y la luz no haría un cambio en la distribución de cargas en las bandas, de manera que todo el depósito se comportaría como un resistor, de manera que no se tendría una fotoactividad, como se vio en los resultados.

La otra alternativa, que sería la situación deseable y necesaria cuando se tienen sustratos metálicos, es que se forme una unión metal-semiconductor tipo Schottky, donde el nivel de Fermi del semiconductor es mayor al del metal, así el balance de cargas se tiene cuando los electrones del semiconductor viajan hacia el metal, generándose un fenómeno similar cuando el semiconductor está en contacto con la solución y se equiparan los potenciales como fue descrito en la sección 2.2.3 donde el desplazamiento de electrones genera una variación de concentración de los transportadores de carga y así el curvado de las bandas [57].

Una unión tipo Schottky generaría que el semiconductor tuviese un espacio de carga en la unión metal-semiconductor, de modo que se conserva este escenario donde existen bajas concentraciones de vacancias o electrones en la banda de valencia o conducción, dependiendo si el semiconductor es tipo-n o tipo-p, respectivamente, de modo que la luz al provocar la excitación de un electrón en la banda de valencia y su posterior paso hacia la banda de conducción, esto genera un cambio sustancial en las concentraciones de los transportadores de carga, lo que caracteriza el cambio de los potenciales de los semiconductores y, por ende, su fotoactividad.

Dado que no se registra una fotoactividad en los experimentos se puede pensar que el escenario obtenido es donde se forma óxido de cobre (I) tipo - p, puesto que en dicho caso se tendría un semiconductor cuyo nivel de Fermi puede ser menor a un valor dentro del rango del nivel de Fermi del cobre, dando origen así a una unión tipo óhmica que sería coherente con la ausencia de fotoactividad. En el estudio mencionado se reporta el comportamiento de dicha unión $p - Cu_2O/Cu$ donde se tiene un comportamiento tipo resistivo, donde este escenario se debe a un bajo nivel de vacancias que modifica el valor del nivel de Fermi del semiconductor obtenido [56].

De formarse algún sulfuro, este podría no aportar fotoactividad por la misma razón que se describió previamente, aunque no se encontró el valor del nivel de Fermi, esta hipótesis podría corroborarse midiendo dichos valores a través de un gráfico Mott- Schottky.

La mejor forma de saber si existe un sulfuro en conjunto a cobre metálico es mediante una caracterización de los depósitos. Mediante un análisis de EDS se puede verificar la cantidad de azufre y cobre presente en el depósito, tal como en el caso de los depósitos sintetizados en los sustratos de titanio. Un análisis de XRD contribuye a verificar la presencia de cobre metálico y/o de algún óxido de cobre, lo cual comprobaría la existencia de que las curvas de reducción obtenidas post tratamiento térmico corresponden a reducir el último compuesto mencionado, además de identificar alguna fase cristalina de sulfuro de cobre.

Adicionalmente un análisis EDS debería ser realizado antes y después del tratamiento térmico para saber si existe una desaparición de azufre durante el tratamiento, además de saber si el contenido de oxígeno aumenta indicando un mal sellado o una purga de aire insuficiente durante el montaje experimental ya que el calor del tratamiento podría aumentar el nivel de oxidación de una fase de cobre metálico existente en el depósito. El nivel de oxígeno podría ser comparado con una muestra que no haya pasado por tratamiento térmico y que, en exposición al aire, también presente un grado de oxidación.

6.5 Mecanismo de reacción

El mecanismo propuesto de la literatura hace referencia a la descomposición molecular del tiosulfato, la cual da como producto azufre elemental que posteriormente reacciona con cobre metálico formando el sulfuro mediante la reacción presentada en la ecuación (66), donde el sulfuro esperado a formar es CuS . La covelina tiene una energía libre de formación de $-53,1 [kJ mol^{-1}]$ [58], y cuando se forma a partir de cobre y azufre elemental, cuyas energías libres de formación son igual a 0 por ser elementos, se tiene que la reacción de la ecuación (66) es espontánea.

La molécula de tiosulfato puede dar origen a azufre elemental al sistema mediante dos vías de reacción. Este azufre elemental es el compuesto que dará origen al sulfuro en el depósito.

La primera vía de generación de azufre a partir de tiosulfato es una reacción molecular presentada en el mecanismo de la ecuación (67), donde el resultado es $S_{8(s)}$ cuya energía libre es de $49,63 [kJ mol^{-1}]$ y por estequiometría se utilizaría 1/8 de la molécula para formar CuS , por lo que la energía libre de la reacción es:

$$\begin{aligned}\Delta G_{reacción (67)} &= \Delta G_{CuS} - \left(\Delta G_{Cu^0} + \frac{1}{8} \Delta G_{S_8} \right) \\ \Delta G_{reacción (67)} &= -53,1 \left[\frac{kJ}{mol} \right] - \left(0 + \frac{49,63}{8} \right) \left[\frac{kJ}{mol} \right] \\ \Delta G_{reacción (67)} &= -59,3 \left[\frac{kJ}{mol} \right]\end{aligned}$$

Por lo que permanece como una reacción espontánea, al igual que al considerar la formación de covelina en la reacción (66) a partir de cobre metálico y un átomo de azufre elemental.

Esta vía de formación del sulfuro es posible, y ha sido reportada en un estudio que logra sintetizar un sulfuro de zinc a partir de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y azufre elemental en DMSO (dimetil sulfóxido) como medio líquido [59]. En este estudio se electrodeposita zinc metálico y a medida que el azufre difunde hacia la superficie del electrodo reacciona con el zinc depositado formando el sulfuro. En este estudio se da cuenta de que existen tres fases: zinc metálico, azufre elemental y sulfuro de zinc, por lo que se declara que la formación del sulfuro, dada por la reacción $8Zn + S_8 \rightarrow 8ZnS$, es el paso limitante de del mecanismo [59].

La segunda vía por la cual se puede tener el azufre es mediante la reducción del tiosulfato en el cátodo la que ocurre simultánea a la deposición de cobre metálico, por lo cual se pueden dar las reacciones presentadas en las ecuaciones (70) y (71), donde el tiosulfato interactúa con especies adsorbidas del agua en la superficie del cobre. La reacción más probable sería la reacción (71), ya que en metales el agua tiende a disociarse de manera irreversible. Si esta reacción se da en la superficie se podría generar un gradiente de concentración que provoque una difusión de los iones de tiosulfato. Aunque la componente migratoria del transporte del tiosulfato hace que éste se desplace hacia el ánodo durante la operación de la celda, el tiosulfato no es el único anión en solución, ante lo que el transporte de cargas negativas en la solución no está dada completamente por el tiosulfato y se tiene la posibilidad de un transporte difusivo factible hacia el cátodo de manera que se forme el azufre, pero sigue siendo un factor negativo para la reducción del tiosulfato.

Si es que se forma azufre en el cátodo sobre el cobre depositado, este podría ser un azufre adsorbido, como lo muestra la reacción (71), además de que se consumen protones y un total de 8 electrones, por lo que esta reacción debe tener una cinética más compleja y de menor magnitud. El azufre adsorbido en cobre tiene una energía libre de Gibbs de $-122 [kJ mol^{-1}]$ [38], por lo que formar CuS a partir de cobre metálico y azufre adsorbido no sería espontáneo. Sin embargo, de ocurrir esa reacción esta sería una reacción redox con las siguientes semirreacciones:



Si es que el ion sulfuro considerado en la reacción (72) se asume no adsorbido, se puede utilizar la energía libre de su forma acuosa igual a $85 [kJ mol^{-1}]$ [58] la energía libre de Gibbs de la ecuación (72) sería $\Delta G_{(72)}^\circ = 85 - (-122) [kJ mol^{-1}] = 207 [kJ mol^{-1}]$, lo que da un potencial de reducción de $E_{(72)}^\circ = -1,07 [V]$, mientras que para la ecuación (73) el valor del potencial estándar está tabulado, con un valor de $0,34 [V]$. Se ve que una reacción entre el cobre metálico y el azufre elemental tendría un potencial de reacción $\Delta E_{reacción}^\circ = -1,41 [V]$, el cual es un potencial no espontáneo, pero no se están considerando las actividades de los iones que se formarían. Para que el sulfuro se forme a partir de azufre elemental y cobre metálico debería darse un proceso galvánico en la interfase de cobre y azufre, por lo que si esta vía ocurre en el cátodo podría ocurrir a un nivel de unos pocos átomos y no sería una formación de sulfuro significativa. En el estudio de formación de sulfuro de zinc la reacción se llevaba a cabo a $120^\circ C$, donde se declara que tanto la cinética de reacción entre el cobre elemental y el zinc metálico es baja y además el azufre elemental no difunde a través del sulfuro para encontrarse con nuevos átomos de zinc y volver a formar el sulfuro [59].

Una posible explicación de este proceso galvánico sería en base al siguiente análisis: cuando el azufre está adsorbido en el cobre no existen virtualmente iones sulfuros entre el átomo de cobre y el átomo de azufre, luego el potencial de Nernst, asumiendo la actividad del azufre adsorbido como la de un sólido igual a 1, sería $E_{(72)} = -1,07 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{1}{a_{S^{2-}}}\right)$, donde el término $\frac{1}{a_{S^{2-}}}$ sería muy superior a 1, por lo que el logaritmo sería positivo y podría darse un escenario donde el potencial de esta reacción estuviese por sobre el potencial de Nernst de la reacción (73), el cual está dado por la expresión $E_{(73)} = 0,34 + \frac{RT}{zF} \ln(Cu^{2+})$, así realizando el mismo supuesto de que en la localidad del depósito, donde se da la reacción, no hay iones cúpricos y por ende el término logarítmico sería negativo y haría decreer el potencial de reducción del cobre, luego está la posibilidad de que en el ambiente molecular de azufre adsorbido en cobre la reacción sea espontánea. Para ilustrar este escenario se pueden tomar valores numéricos de las actividades de los iones sulfuro y cúprico en la interfase cobre/azufre, lo cual se muestra en el Anexo 5.

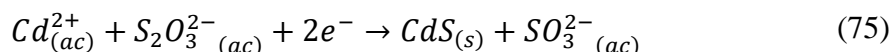
Se plantean estos escenarios para entender por qué el cobre metálico estando en el cátodo se oxidaría frente al azufre elemental adsorbido, donde existe un ambiente reductor que podría evitar dicha oxidación.

Las energías libres del ion sulfuro y el ion cúprico son de 85 y 65,49 [$kJ mol^{-1}$] [58], respectivamente, por lo que la reacción de estos iones para formar CuS sería:

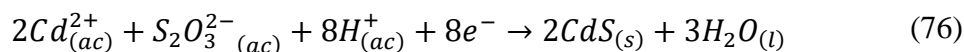


Esta reacción tiene una energía libre de $\Delta G^\circ = -53 - (85 + 65,49) = -203,5 [kJ mol^{-1}]$, lo que sí es una reacción espontánea en contraste de la reacción de cobre con azufre adsorbido.

Este tipo de reacciones donde el azufre oxida un metal en el cátodo se dan tal como en el caso de la formación del sulfuro de zinc [59], pero a su vez existe un estudio de formación de sulfuro de cadmio que plantea que el cadmio metálico electrodepositado reacciona químicamente con tiosulfato [60] mediante una reacción del tipo



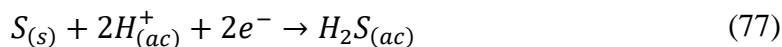
donde el cadmio es la especie que capta los electrones. Se declara una reacción adicional en la cual el tiosulfato se descompone aun más en condiciones más ácidas[60], [61]



donde 4 electrones reducen al cadmio [60] y se tiene una descomposición del tiosulfato que podría asemejarse a las reacciones (70) o (71).

Así es que existen al menos dos estudios declaran que el paso de tiosulfato a azufre y luego a formar parte del sulfuro ocurre a través de la interacción con un metal que inicialmente se reduce en la superficie.

Se propone una última vía de formación del sulfuro, que es mediante la reducción del azufre adsorbido a ion sulfuro, mediante la semi-reacción descrita en (72) que se llevaría a cabo por los electrones que provienen del circuito en el cátodo, de modo que se tendría un ion sulfuro el cual podría reaccionar con los iones cúpricos en solución que se transportan hacia la superficie como se muestra en la ecuación (74). Dado que inicialmente no hay iones sulfuros, el potencial de reducción debería ser mayor a los $-1,07 [V]$, como fue explicado anteriormente, por lo cual sí debería ser posible la reducción del azufre adsorbido aplicando $-0,875 [V]$ vs la referencia de plata/cloruro de plata que equivalen a $-0,678 [V]$ por ende si es que el potencial de Nernst está por sobre este valor se podría llevar a cabo la reducción del azufre elemental, solo que en este escenario los electrones provienen del circuito de la celda y no del cobre metálico depositado. Se plantea este escenario en la formación de sulfuro de cadmio, donde el azufre elemental forma ácido sulfhídrico (H_2S) [60] bajo la reacción:



Cuyo potencial es de $E^\circ = 0,243 [V]$ vs $Ag|AgCl$, por lo que esta reacción podría darse, de modo que sea el ácido sulfhídrico la especie que reaccione con iones cúpricos para dar el sulfuro. Esta vía es más razonable, y explicaría la dependencia de un pH más bajo en solución para que ocurra de manera relevante.

Con respecto al crecimiento de la película, el mecanismo de nucleación y de crecimiento de cobre sobre FTO es mediante la formación de semi esferas y crecimiento de islotes, es decir, mediante un mecanismo de Volmer-Webber [62]. Este tipo de crecimiento, para asegurar una película, depende altamente del número de núcleos que se formen inicialmente [23], puesto que la película se forma cuando los islotes crecen lo suficiente para entrar en contacto unos con otros o, mejor dicho, coalezcan. Este tipo de crecimiento es común para metales creciendo sobre semiconductores debido a su débil energía de interacción [62]. Si es que el cobre es el elemento mayoritario en el depósito, las propiedades mecánicas de la película serán cercanas a las de una película de cobre. El crecimiento 3D en presencia de burbujas de hidrógeno tiene un efecto en la homogeneidad del depósito, puesto que los átomos de hidrógeno ocupan sitios específicos con núcleos gaseosos que crecen hasta un cierto tamaño hasta desprenderse. Es en este proceso en el que las burbujas interrumpen la continuidad de la película pudiendo formarse inclusive depósitos con estructuras porosas tipo espuma [63]. Estas estructuras al ser electrodepositadas sin aditivos tienen baja resistencia mecánica [63].

Al disminuir la cantidad de cobre en solución más sitios activos están disponibles para la evolución de hidrógeno, además se forma una menor cantidad de núcleos [63] lo que dificulta la posibilidad de que estos coalezcan al crecer de modo que la estructura resultante es menos estable, lo que explicaría los resultados obtenidos al disminuir la concentración de cobre en la solución.

6.6 Discusiones generales

Se cree que el principal motivo de la carencia de fotoactividad yace en la obtención insuficiente de un sulfuro de cobre, a raíz de que la tasa de deposición de cobre y azufre, independiente de su posterior reacción, son muy disímiles, siendo la cinética de deposición de cobre mucho mayor, por lo que se tiene un exceso de cobre en el depósito que lleva a una unión metal-semiconductor de tipo óhmica, como fue explicado en la sección 6.4.

Se muestra una voltametría únicamente del compuesto tiosulfato sobre vidrio recubierto con FTO en la Figura 31, donde se puede ver una densidad de corriente del orden de los $10^{-3} [mA cm^{-2}]$ alrededor de un voltaje aplicado de $-875 [mV]$, mientras que al pH de trabajo se puede ver en la Figura 18 que la densidad de corriente de la deposición es dos órdenes de magnitud superior a la del tiosulfato, lo que verifica diferencia de magnitud de las cinéticas en las condiciones de operación, explicando porqué habría una baja cantidad de azufre, dado que probablemente el paso limitante sea la reducción de tiosulfato.

En la Figura 32 se muestran las voltametrías del tiosulfato a distintos valores de pH y se muestra la fuerte dependencia de la reacción ante este parámetro, donde si bien a pH 4 aun la corriente no tiene una magnitud equiparable a la deposición de cobre a pH 3 se alcanza una magnitud del mismo orden, por lo que este debería haber sido el pH para obtener una cantidad apropiada de azufre en el depósito. Esto es coherente con los mecanismos planteados de la descomposición y reducción del tiosulfato, donde una cantidad considerable de protones se consumen, pero aparecerían otros problemas tales como una mayor evolución de hidrógeno que podría comprometer la estabilidad del depósito y se contaría con un exceso de EDTA, el cual precipitaría a dicho pH, por lo que sería necesario añadir una cantidad equimolar que formara complejos con los iones cúpricos teniéndose la posibilidad de que el equilibrio se viese afectado ya que el tiosulfato también tiene la capacidad de formar complejos con los iones cúpricos [64].

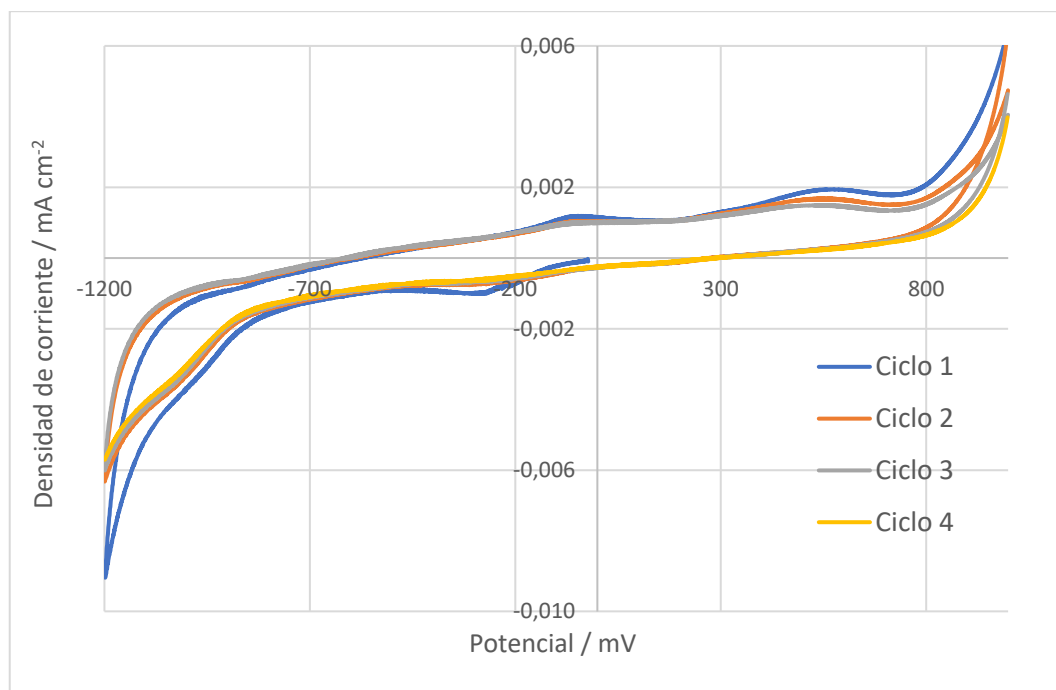


Figura 31: Voltametría de tiosulfato de sodio 0,01 [M] a pH 5 sobre un electrodo de trabajo de vidrio recubierto con FTO. Potenciales aplicados entre -1200 [mV] y 1000 [mV] a una velocidad de 20 [mV s⁻¹].

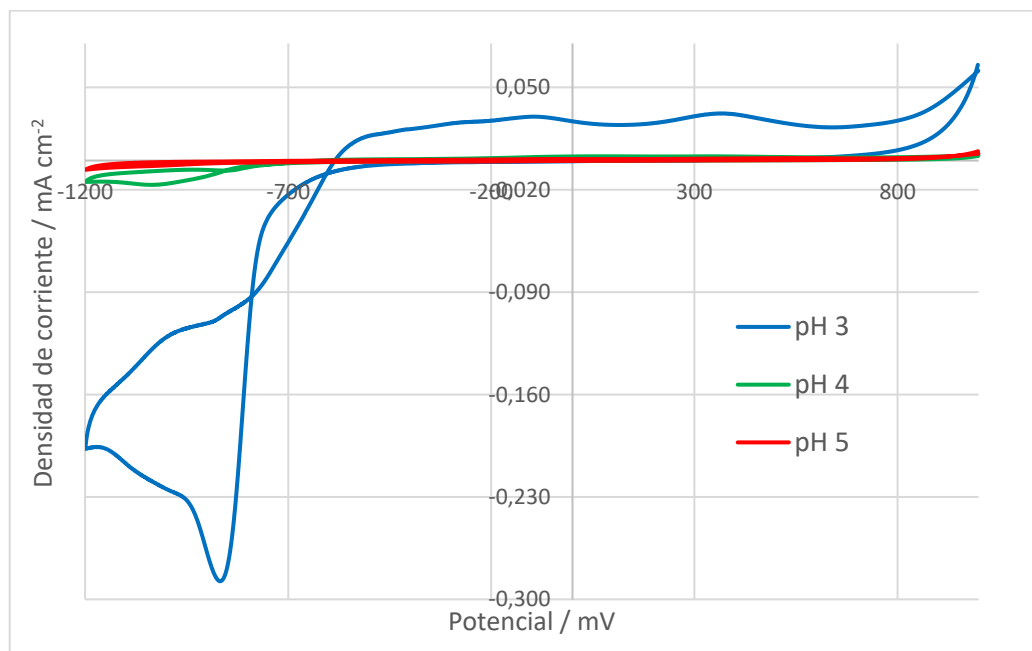


Figura 32: Voltametría de tiosulfato de sodio 0,01 [M] a distintos pH sobre un electrodo de trabajo de vidrio recubierto con FTO. Potenciales aplicados entre -1200 [mV] y 1000 [mV] a una velocidad de 20 [mV s⁻¹].

Esto plantea la pregunta sobre la necesidad de utilizar EDTA como agente complejante ya que se reporta que el complejo cobre-tiosulfato conlleva a una exitosa electrodeposición de cobre [64] lo que dejaría disponible al ion tiosulfato disponible en el electrodo para su reducción en la superficie.

Aun así, trabajar en condiciones ácidas implica que cualquier molécula de azufre que se reduzca a ion sulfhidrato podría transformarse en ácido sulfhídrico, lo cual es indeseable en la síntesis dada la toxicidad del compuesto, eso se lograba evitar utilizando valores de pH menos ácidos.

Con una mejor cinética de reducción del tiosulfato se podría empezar a ajustar las concentraciones de los reactivos, haciendo pequeñas variaciones para obtener una cantidad apropiada de los elementos en el depósito.

El potencial utilizado se decidió en base a criterios cualitativos, pero si las cinéticas son tan disímiles en los pHs de trabajo utilizados es necesario replantearse el potencial de deposición, ya que independiente de éste, no se puede alcanzar un contenido suficiente de azufre. Es necesario destacar que la evolución de hidrógeno sí es un efecto negativo en la estabilidad del depósito, por lo que, al disminuir el pH, esta se verá incrementada. La reducción de tiosulfato coincide en un rango de potenciales donde la evolución de hidrógeno sí ocurre, por lo que se debe reevaluar el potencial de deposición en estas nuevas condiciones de pH de manera que se obtenga un depósito mecánicamente estable.

Si se logra trabajar en un potencial que tenga un crecimiento más lento pero genere una adherencia adecuada, se puede extender el tiempo de electrodeposición para controlar el grosor del depósito, lo cual tendría efectos en la fotoactividad del depósito, ya que el coeficiente de absorción de luz de un semiconductor depende del grosor de éste.

En el estudio de Thanikaikarasan et *al.* se obtenía CuS a partir de su síntesis con sulfato de cobre y tiosulfato, y, dado que el objetivo es obtener Cu_2S mediante tratamiento térmico, es necesario pensar que las cantidades de cobre y azufre a tener en el depósito deben ser de 2:1 respectivamente, de modo que se debería ajustar a través de las concentraciones las cantidades de los elementos depositados, para que en el tratamiento térmico se pueda generar la fase deseada y no tener mezclas de fases o excesos de azufre. Por otro lado, si se tiene un exceso de cobre metálico que no reacciona con azufre, éste puede oxidarse y dar como origen a un óxido de cobre que durante la electrólisis de agua se reduzca a cobre metálico nuevamente. Esto es perjudicial puesto que existe la posibilidad de tener un contacto óhmico en la interfaz metal-semiconductor. Al no tener los datos del nivel de Fermi de la covelita sería preferible evitar este escenario asegurando que no haya un exceso de cobre.

Para manejar dicha situación, se debe ajustar a través de los distintos parámetros de síntesis (pH, potencial, concentración) las cantidades de cobre y azufre adecuadas que se tendrán en el depósito.

Para saber cómo cada parámetro influye en las cantidades depositadas de cada elemento sería necesario realizar caracterizaciones de los depósitos dentro de cada variable estudiada de manera de poder concluir sobre el efecto de éstas en la síntesis y posteriormente en la fotoactividad, ya que

cualquier depósito que tenga un exceso de un elemento en el depósito que coexista con el sulfuro podría formar óxidos posteriormente o bien una unión metal-semiconductor de tipo óhmica, lo cual daría como resultado un depósito no fotoactivo. La técnica más apropiada para caracterizar los depósitos sintetizados sin tratar térmicamente es el EDS, y si bien se puede realizar XRD, se corre el riesgo de no tener fases cristalinas que pueden no ser detectadas, por lo que el XRD será un análisis necesario una vez que se realice el tratamiento térmico, ya que este análisis podrá confirmar la formación de un sulfuro, buscando en particular la fase de Cu_2S .

7. Conclusiones

Se verifica que con el sistema de trabajo se puede depositar azufre y cobre sobre acero inoxidable, titanio y vidrio recubierto con FTO en base a las voltametrías realizadas.

Se prefiere el sustrato de vidrio recubierto con FTO ante los sustratos metálicos para la electrodeposición, ya que se tienen deposiciones controladas por transferencia de masa lo que resultaría en un depósito más homogéneo, como se puede ver a partir de las formas de las cronoamperometrías.

El potencial de deposición más adecuado es aquel que establezca un sobrepotencial catódico que no genere una evolución de hidrógeno excesiva que pueda dañe la estructura del depósito y que el valor del sobrepotencial asegure una deposición de ambos elementos, tomando en consideración que la cinética de deposición de cobre es más favorable que la reducción de tiosulfato. En este trabajo se eligió un potencial de deposición de -875 [mV] vs la referencia ya que a permite obtener un depósito oscuro con una posible cantidad de azufre mayor que a potenciales menos catódicos donde los depósitos son más rojizos. Según el análisis de EDS sobre los depósitos en titanio los depósitos que son más rojizos son aquellos que tienen menos azufre. El potencial elegido fue fijado sabiendo que a potenciales más catódicos la evolución de hidrógeno fragmenta el depósito obtenido.

El tiempo de deposición se fijó en una hora, ya que según la adherencia y resistencia mecánica que tenía el depósito en las condiciones de síntesis un mayor tiempo solo causaría su desprendimiento dado cierto grosor de la película.

El pH fue fijado en un valor de 5, que efectivamente disminuyó la evolución de hidrógeno pero fue contraproducente para poder depositar una cantidad significativa de azufre. El pH es el parámetro que tiene el mayor efecto sobre la cinética de reducción del tiosulfato, dado que los mecanismos de reducción y descomposición de azufre del tiosulfato son mecanismos que consumen protones. Así es necesario que el pH esté en torno a un valor de 3 para tener una densidad de corriente de reducción del tiosulfato comparable a la densidad de corriente asociada a la deposición de cobre y así asegurar una cantidad apropiada de azufre. Una disminución del pH implica una mayor evolución de hidrógeno, lo cual podría ser perjudicial para la formación del depósito.

La razón de cobre:tiosulfato se mantuvo en 1:1, ambos reactivos a una concentración de 0,01 [M]. Aumentar la cantidad de cobre daría un depósito más rico en cobre que es lo que se quiso evitar durante el trabajo, y una razón cobre:tiosulfato menor a la elegida afectó negativamente la adherencia del depósito. La concentración de los reactivos debe ajustarse según las cinéticas obtenidas en las condiciones de pH más ácidas que se tengan, y su objetivo debe ser obtener cantidades apropiadas de cobre y azufre en el depósito para que en el tratamiento térmico se forme Cu_2S . Se podría aumentar la concentración de tiosulfato si es que el azufre es insuficiente.

La temperatura de la solución fue mantenida en 25°C. El aumento de la temperatura en la síntesis favorece las cinéticas de las reacciones en el electrodo de trabajo, como fue visto a partir de las voltametrías realizadas, por lo que hay que considerar una mayor evolución de hidrógeno, que se vio representada por depósitos sintetizados de menor grosor.

El depósito obtenido no muestra fotoactividad a pesar de las distintas condiciones de síntesis a las que se someta e independiente de la temperatura a la que se haya tratado térmicamente. Esto se atribuye a que el depósito no está formado por un semiconductor en su totalidad, si no que existe una fase rica en cobre metálico, la cual podría tener una posición de bandas desfavorable para hacer una unión de tipo Schottky. La temperatura adecuada del tratamiento térmico queda sin ser determinada.

Dada la diferencia de magnitud de las cinéticas, cuando se deposita cobre en exceso, es posible una formación de Cu_2O que resulte en un electrodo inestable bajo las condiciones de operación catódicas y adicionalmente puede generar uniones tipo óhmicas entre las fases existentes de sulfuro y/o el cobre metálico en el depósito, causando que no se tenga fotoactividad.

Se debe hacer una revisión del protocolo de purga del aire en el tubo de cuarzo ya que no se sabe si queda completamente sellado al exterior o si es suficiente la succión realizada con la bomba.

Es necesario realizar caracterizaciones de EDS a los depósitos obtenidos dentro de cada variación de parámetro. Estas pruebas permiten saber cuándo hay una cantidad equilibrada de cobre y de azufre, evitando hacer depósitos con una fase de cobre metálica que pueda formar óxidos. Los estudios XRD deben ser utilizados posterior al tratamiento térmico para verificar la existencia de un sulfuro y si existe una fase de cobre metálico u óxido de cobre que sería negativo para un depósito fotoactivo.

Bibliografía

- [1] “World Energy Consumption Statistics | Enerdata.” <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html> (accessed Dec. 21, 2018).
- [2] O. US EPA, “Climate Change Indicators: Greenhouse Gases,” Accessed: Dec. 21, 2018. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/climate-indicators/greenhouse-gases>.
- [3] Union of Concerned Scientists, “Why Does CO2 get Most of the Attention When There are so Many Other Heat-Trapping Gases?,” Aug. 03, 2017. <https://www.ucsusa.org/resources/why-does-co2-get-more-attention-other-gases> (accessed Dec. 10, 2019).
- [4] “We must reduce greenhouse gas emissions to net zero or face more floods | Nicholas Stern | Environment | The Guardian.” <https://www.theguardian.com/environment/2018/oct/08/we-must-reduce-greenhouse-gas-emissions-to-net-zero-or-face-more-floods> (accessed Dec. 10, 2019).
- [5] “If renewable energy can power entire countries, why isn’t everyone doing it?” <https://www.cnet.com/news/if-renewable-energy-can-power-entire-countries-why-isnt-everyone-doing-it/> (accessed Dec. 10, 2019).
- [6] “Renewables Global Status Report - REN21.” <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/> (accessed Dec. 10, 2019).
- [7] International Energy Agency, “IEA: Renewables 2017 | Build Up.” <https://www.buildup.eu/en/practices/publications/iea-renewables-2017-0> (accessed Dec. 16, 2019).
- [8] TRITEC INTERVENTO, “Explosivo aumento de la energía solar en el 2016 | Paneles solares | TRITEC-Intervento.” <http://www.tritec-intervento.cl/productostritec/el-explosivo-aumento-de-la-energia-solar-en-2016/> (accessed Dec. 16, 2019).
- [9] International Energy Agency, “Energy storage – Tracking Energy Integration – Analysis - IEA.” <https://www.iea.org/reports/tracking-energy-integration/energy-storage> (accessed Dec. 16, 2019).
- [10] N. R. C. (US) C. S. Roundtable, “Critical Materials in Large-Scale Battery Applications,” 2012, Accessed: Dec. 10, 2019. [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK100028/>.
- [11] T. A. Faunce, J. Prest, D. Su, S. J. Hearne, and F. Iacopi, “On-grid batteries for large-scale energy storage: Challenges and opportunities for policy and technology,” *MRS Energy Sustain.*, vol. 5, p. E11, Oct. 2018, doi: 10.1557/mre.2018.11.
- [12] “Hydrogen Storage | Department of Energy.” <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> (accessed Dec. 21, 2018).
- [13] I. Staffell *et al.*, “The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 463–491, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8EE01157E.
- [14] Fuel Cell Today, “Fuel Cell Benefits.” <http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel->

cells/benefits (accessed Dec. 11, 2019).

- [15] “Hydrogen Production: How Is Hydrogen Made | Planète Énergies.” <https://www.planete-energies.com/en/medias/close/hydrogen-production> (accessed Dec. 21, 2018).
- [16] Persistence market research, “Hydrogen Electrolyzer market: Global industry analysis and forecast, 2016-2026.” <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/hydrogen-electrolyzer-market.asp> (accessed Dec. 11, 2019).
- [17] A. Rothschild and H. Dotan, “Beating the Efficiency of Photovoltaics-Powered Electrolysis with Tandem Cell Photoelectrolysis,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 45–51, 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00610.
- [18] R. Van de Krol and M. Grätzel, *Photoelectrochemical hydrogen production*, vol. 90. Springer, 2012.
- [19] R. Chang, “Raymond Chang Quimica General 7Th Edicion.pdf,” *McGrawHill*. pp. 1–1004, 2002, [Online]. Available: <http://en.scientificcommons.org/48774967>.
- [20] K. B. Oldham, J. C. Myland, and A. M. Bond, *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*. 2011.
- [21] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, vol. 2. wiley New York, 1980.
- [22] M. Drahanisky *et al.*, “Useful Work and Gibbs Energy,” *Intech*, vol. i, no. tourism, p. 13, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.5772/57353>.
- [23] Y. D. Gamburg and G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [24] “11.7: Bonding in Metals - Chemistry LibreTexts.” [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_\(Petrucci_et_al.\)/11%3A_Chemical_Bonding_II%3A_Additional_Aspects/11.7%3A_Bonding_in_Metals](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/11%3A_Chemical_Bonding_II%3A_Additional_Aspects/11.7%3A_Bonding_in_Metals) (accessed Jan. 06, 2020).
- [25] K. Rajeshwar, “Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry,” *Encycl. Electrochem.*, vol. 6, pp. 3–53, 2001, doi: 10.1002/9783527610426.bard060001.
- [26] & H. Fujishima, A., “Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis.” *Bulletin of the chemical society of Japan*, 44(4), pp. 1148–1150, 1971.
- [27] M. G. Walter *et al.*, “Correction to Solar Water Splitting Cells,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5815–5815, 2011, doi: 10.1021/cr200102n.
- [28] K. Sivula, F. Le Formal, and M. Grätzel, “Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe $2O_3$) photoelectrodes,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 4, pp. 432–449, 2011, doi: 10.1002/cssc.201000416.
- [29] P. Lianos, “Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 210, pp. 235–254, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.067.

- [30] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, and C. Burda, "Plasmonic Cu_{2-x}S nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 12, pp. 4253–4261, 2009, doi: 10.1021/ja805655b.
- [31] Y. X. Yu *et al.*, "Solution-Processed Cu₂S Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 760–766, 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.7b01326.
- [32] A. B. F. Martinson, S. C. Riha, E. Thimsen, J. W. Elam, and M. J. Pellin, "Structural, optical, and electronic stability of copper sulfide thin films grown by atomic layer deposition," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1868–1878, 2013, doi: 10.1039/c3ee40371h.
- [33] S. Y. Wang, W. Wang, and Z. H. Lu, "Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of Cu_xS (x = 1, 2) thin films," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 103, no. 2, pp. 184–188, 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(03)00199-5.
- [34] I. Minguez-Bacho, M. Courté, H. J. Fan, and D. Fichou, "Conformal Cu₂S-coated Cu₂O nanostructures grown by ion exchange reaction and their photoelectrochemical properties," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 18, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/18/185401.
- [35] A. B. Wong, S. Brittman, Y. Yu, N. P. Dasgupta, and P. Yang, "Core-Shell CdS-Cu₂S Nanorod Array Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 4096–4101, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01203.
- [36] N. R. De Tacconi, K. Rajeshwar, and R. O. Lezna, "Study of copper sulfide film formation by voltammetry combined with electrochemical quartz crystal microgravimetry/coulometry and optical spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 46, pp. 18234–18239, 1996, doi: 10.1021/jp962125p.
- [37] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, A. Kathalingam, H. Moon, and Y. D. Kim, "Characterization of electrodeposited copper sulphide thin films," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 13, no. 1, pp. 29–33, 2010, doi: 10.1002/pssa.2211290232.
- [38] E. Protopopoff and P. Marcus, "Potential-pH diagrams for sulfur and hydroxyl adsorbed on copper surfaces in water containing sulfides, sulfites or thiosulfates," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1191–1201, 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00210-X.
- [39] Z. Zainal, M. Z. Hussein, and A. Ghazali, "Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 40, no. 4, pp. 347–357, 1996, doi: 10.1016/0927-0248(95)00157-3.
- [40] F. A. Sabah, N. M. Ahmed, Z. Hassan, and H. S. Rasheed, "Effect of Annealing on the Electrical Properties of Cu_xS Thin Films," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 15–20, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.005.
- [41] M. T. S. Nair, L. Guerrero, and P. K. Nair, "Conversion of chemically deposited CuS thin films to Cu_{1.8}S and Cu_{1.96}S by annealing," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 10, pp. 1164–1169, 1998, doi: 10.1088/0268-1242/13/10/019.
- [42] S. W. Dhawale, "Thiosulfate an interesting sulfur oxoanion that is useful in both medicine and industry - But is implicated in corrosion," *J. Chem. Educ.*, vol. 70, no. 1, pp. 12–14, 1993, doi: 10.1021/ed070p12.

- [43] R. E. Davis, "Displacement Reactions at the Sulfur Atom. I. An Interpretation of the Decomposition of Acidified Thiosulfate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 14, pp. 3565–3569, 1958, doi: 10.1021/ja01547a018.
- [44] B. Meyer, "Elemental Sulfur," *Chem. Rev.*, vol. 76, no. 3, pp. 367–388, 1976, doi: 10.1021/cr60301a003.
- [45] R. Steudel and B. Eckert, *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds II*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2003.
- [46] P. Marcus and E. Protopopoff, "Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300°C," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 1741–1752, 1997, doi: 10.1016/S0010-938X(97)00079-6.
- [47] P. A. Thiel and T. E. Madey, "The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 7, no. 6–8, pp. 211–385, 1987, doi: 10.1016/0167-5729(87)90001-X.
- [48] L. E. Smart and E. A. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*. CRC press, 2016.
- [49] "Energy Dispersive X-Ray Microanalysis (EDX / EDS) | Anderson Materials Evaluation, Inc." <http://www.andersonmaterials.com/edx-eds.html> (accessed Feb. 05, 2020).
- [50] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical water splitting*. Springer, 2013.
- [51] C. Escudero, C. Gabaldón, P. Marzal, and I. Villaescusa, "Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 2, pp. 476–485, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.013.
- [52] S. Aksu, "The Role of Complexing Agents in the Chemical Mechanical Polishing (CMP) of Copper Thin Films," *LMA*, p. 73, 1998.
- [53] D. Wang, D. Yu, M. Mo, X. Liu, and Y. Qian, "Seed-mediated growth approach to shape-controlled synthesis of Cu₂O particles," vol. 261, pp. 565–568, 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00110-3.
- [54] T. J. Richardson, J. L. Slack, and M. D. Rubin, "Electrochromism in copper oxide thin films," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 13–14, pp. 2281–2284, 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00397-8.
- [55] M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P. K. Nair, "Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 150, no. 1, pp. 143–151, 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00239-1.
- [56] C. M. McShane and K. S. Choi, "Junction studies on electrochemically fabricated p-n Cu₂O homojunction solar cells for efficiency enhancement," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 17, pp. 6112–6118, 2012, doi: 10.1039/c2cp40502d.
- [57] S. Parasuraman, "NOC: Fundamentals of Electronic Materials and Devices," 2016.
- [58] D. D. Wagman *et al.*, "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 11, pp. 1–407, 1982.
- [59] X. J. Xu, G. T. Fei, W. H. Yu, X. W. Wang, L. Chen, and L. De Zhang, "Preparation and

formation mechanism of ZnS semiconductor nanowires made by the electrochemical deposition method,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 2, pp. 426–429, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/2/013.

- [60] K. Zarębska and M. Skompska, “Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution-investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 16, pp. 5731–5739, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.046.
- [61] M. N. Mammadov, A. Sh Aliyev, and M. Elrouby, “Electrodeposition of cadmium sulfide,” *Int. J. Thin Film Sci. Tec*, vol. 1, no. 2, pp. 43–53, 2012.
- [62] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, and A. Kahoul, “Electrochemical nucleation and growth of copper deposition onto FTO and n-Si(1 0 0) electrodes,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 1, pp. 385–390, 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.12.017.
- [63] K. I. Popov, S. S. Djokić, N. D. Nikolicć, and V. D. Jović, “Morphology of electrochemically and chemically deposited metals,” *Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals*. pp. 1–368, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-26073-0.
- [64] E. A. Stezeryanskii and A. A. Omel’Chuk, “The effect of sodium cation concentration on the electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complexes,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 50, no. 2, pp. 114–119, 2014, doi: 10.1134/S1023193514020049.
- [65] I. Beverskog, B., & Puigdomenech, “Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300 C,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 10, 1997.

Anexos

Anexo 1

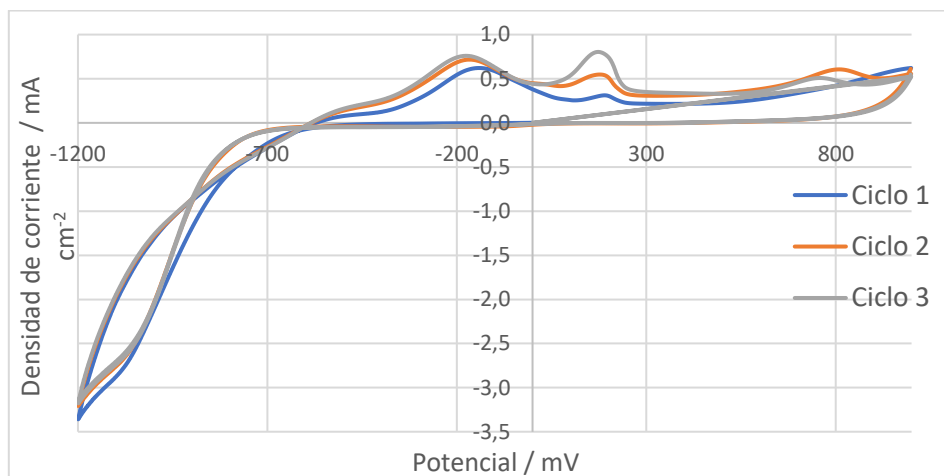


Figura 33: Voltametría cíclica de la solución precursora en un sustrato de acero inoxidable entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

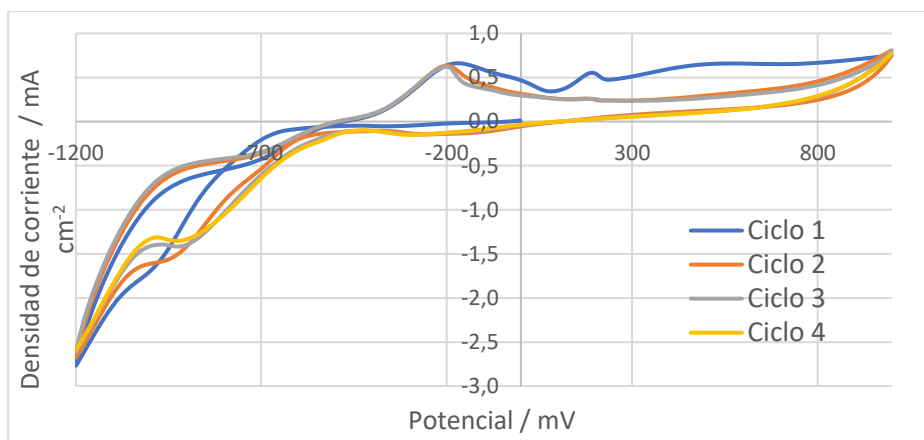


Figura 34: Voltametría cíclica de la solución precursora en un sustrato de titanio entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

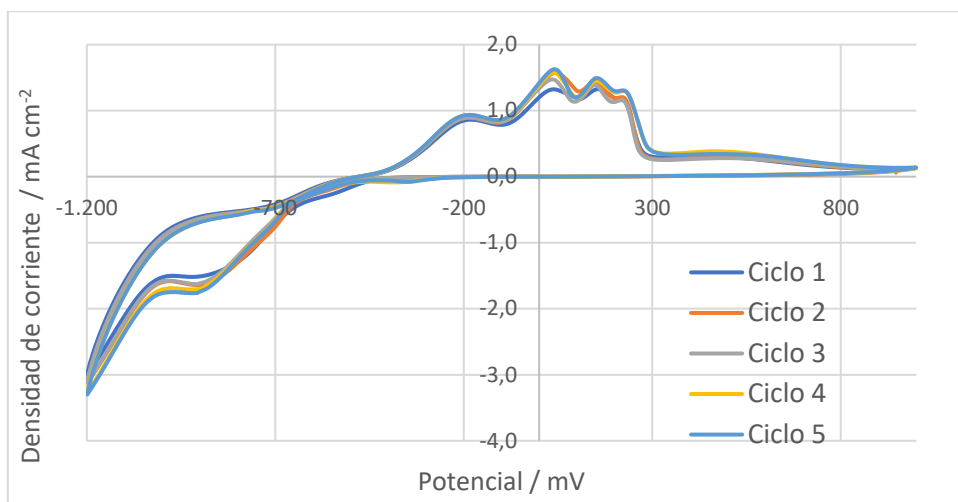


Figura 35: Voltametría cíclica de la solución precursora en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

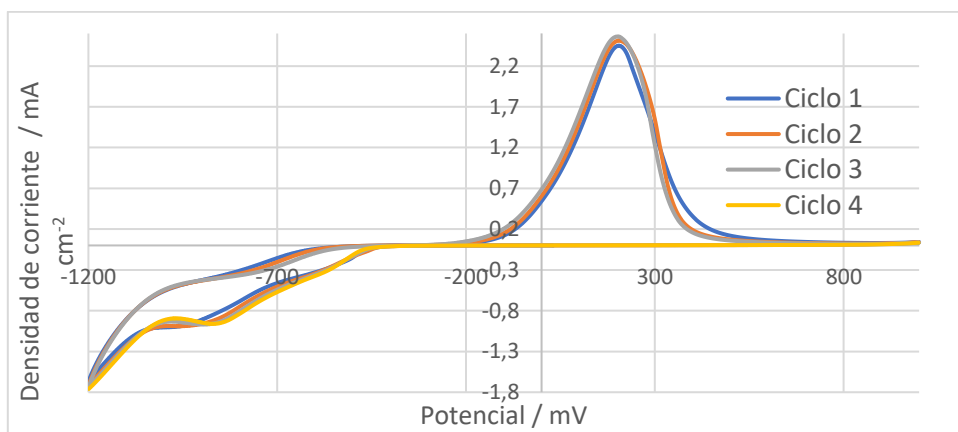


Figura 36: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre $0,01 [M]$ y EDTA-disodio $0,05 [M]$, con pH ajustado a 4, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

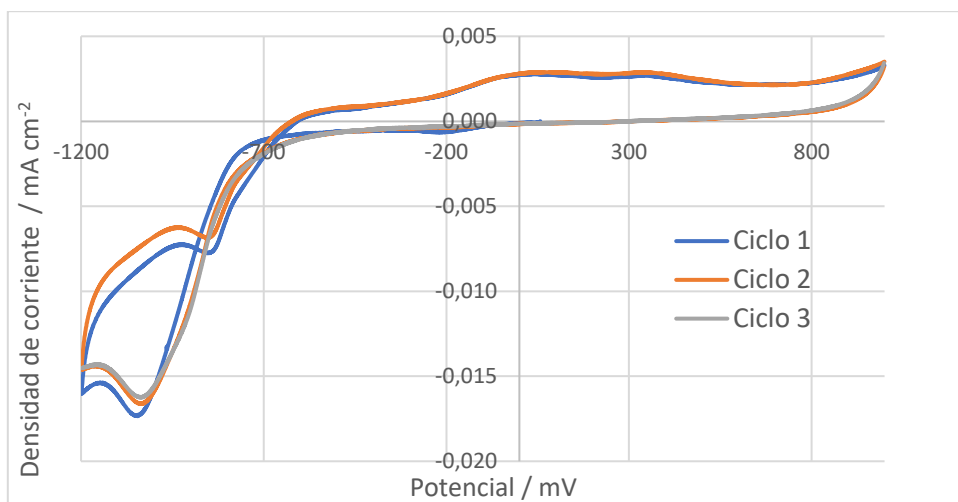


Figura 37: Voltametría cíclica de una solución de tiosulfato de sodio 0,01 [M], con un pH ajustado a valor de 4, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹].

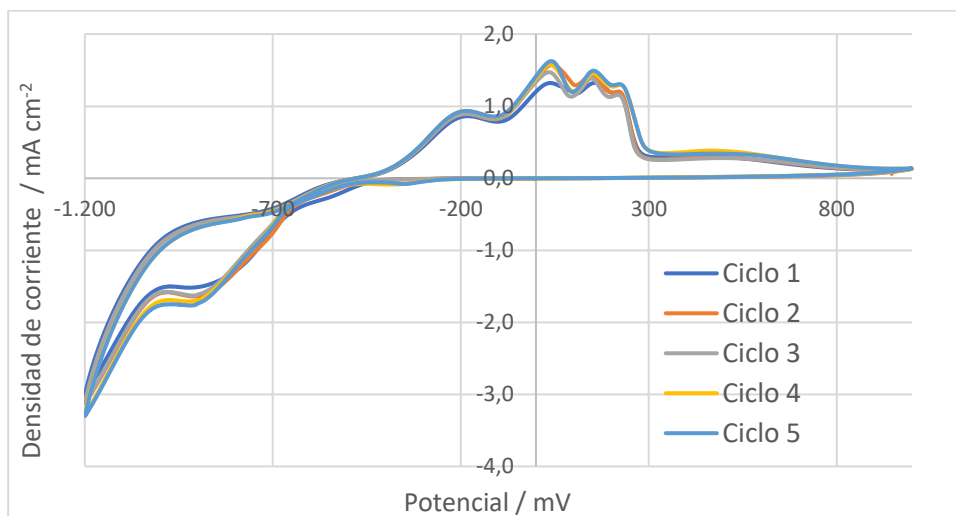


Figura 38: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 4, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹].

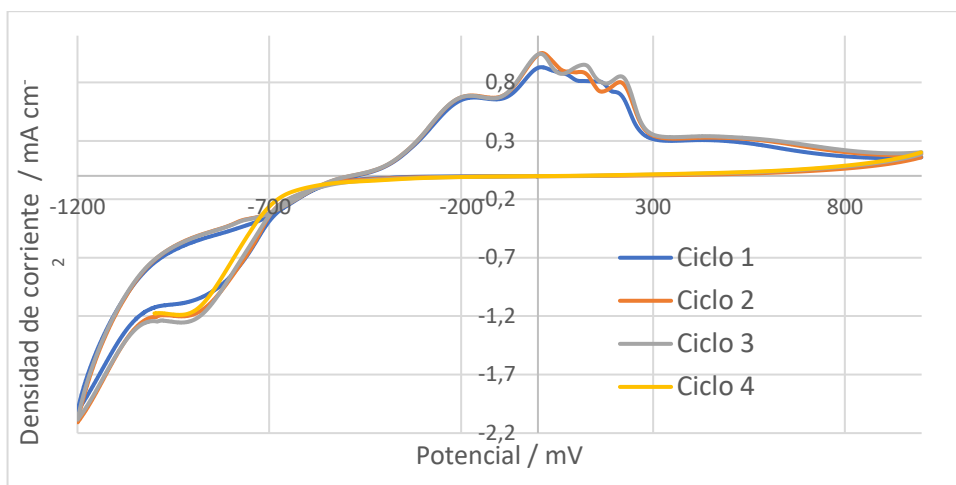


Figura 39: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

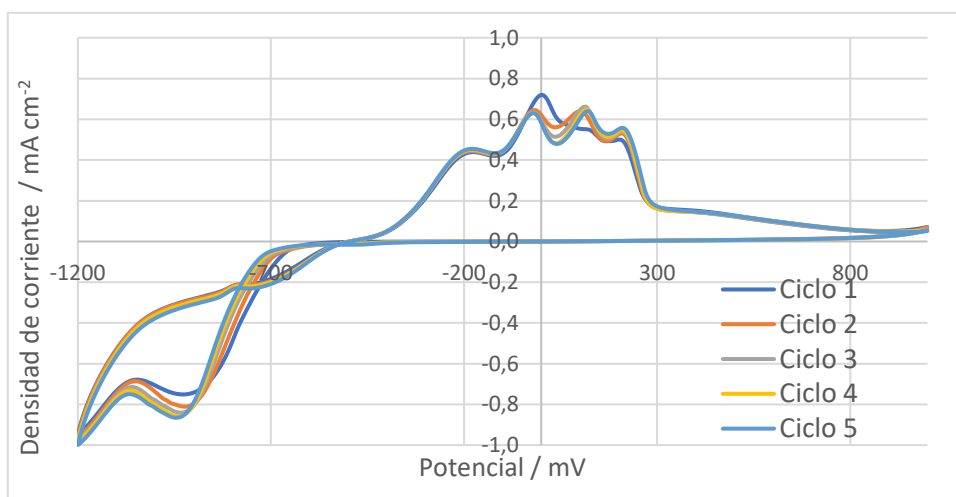


Figura 40: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 6, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

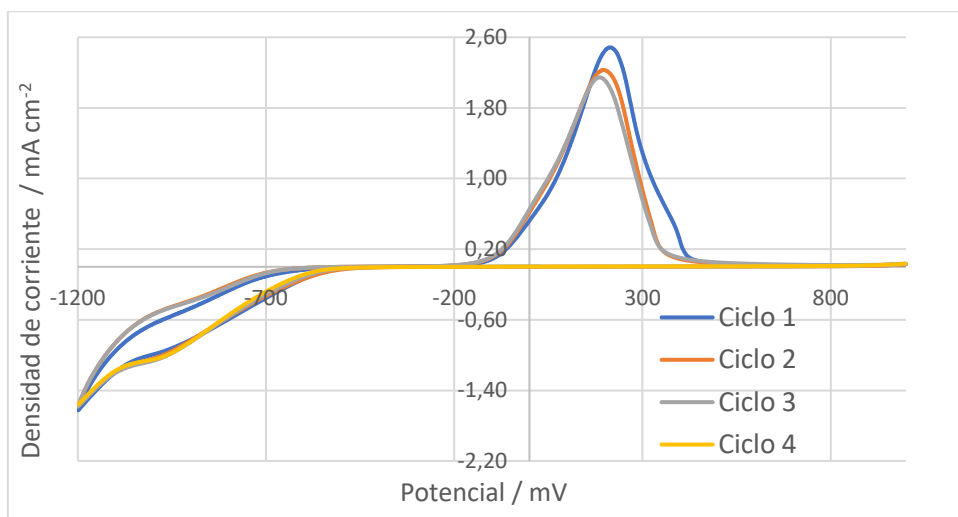


Figura 41: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre 0,01 [M] y EDTA-disodio 0,05 [M], con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹].

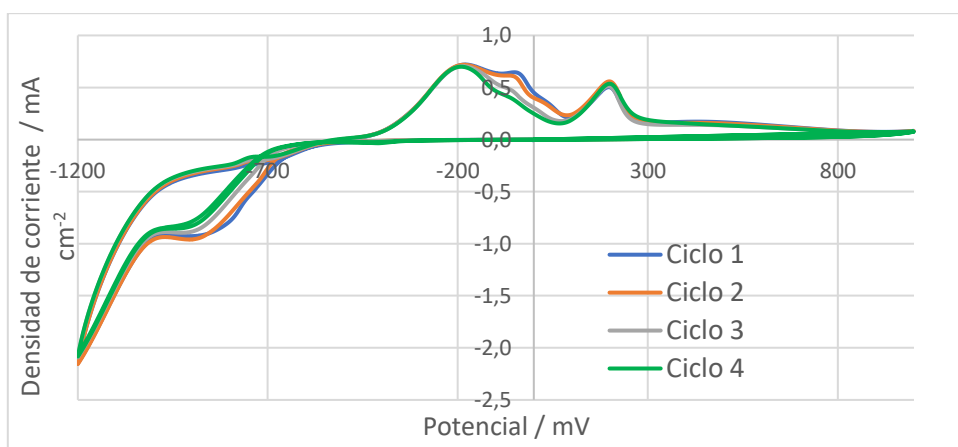


Figura 42: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre 0,0075 [M] y EDTA-disodio 0,05 [M] y tiosulfato de sodio 0,01 [M], con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹].

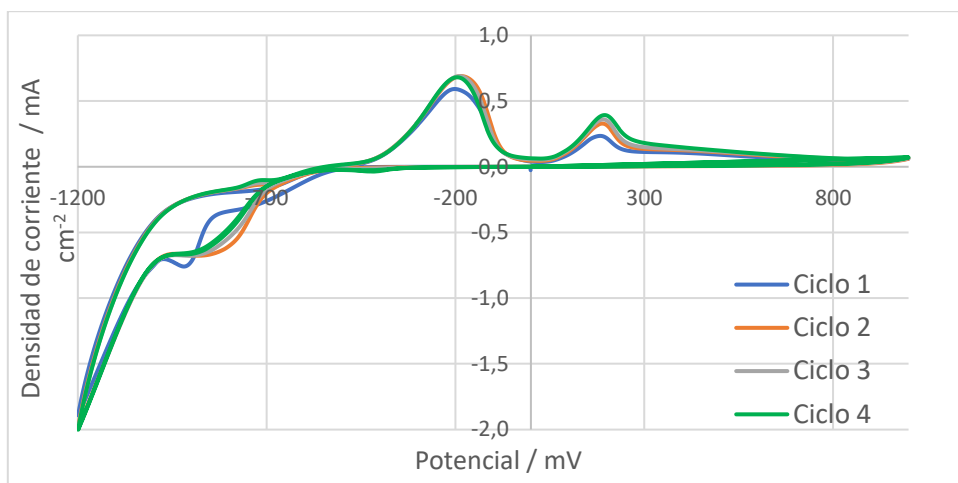


Figura 43: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre 0,0050 [M] y EDTA-disodio 0,05 [M] y tiosulfato de sodio 0,01 [M], con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹].

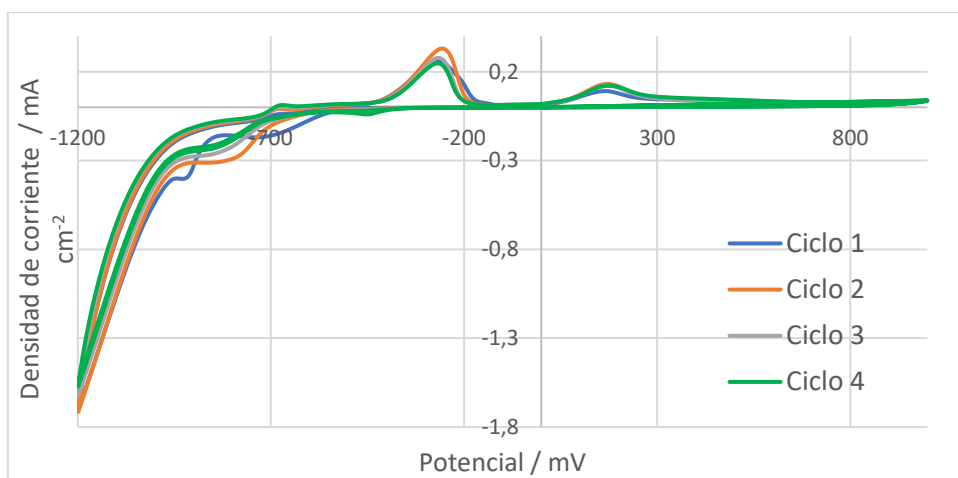


Figura 44: Voltametría cíclica de una solución de sulfato de cobre 0,0025 [M] y EDTA-disodio 0,05 [M] y tiosulfato de sodio 0,01 [M], con pH ajustado a 5, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹].

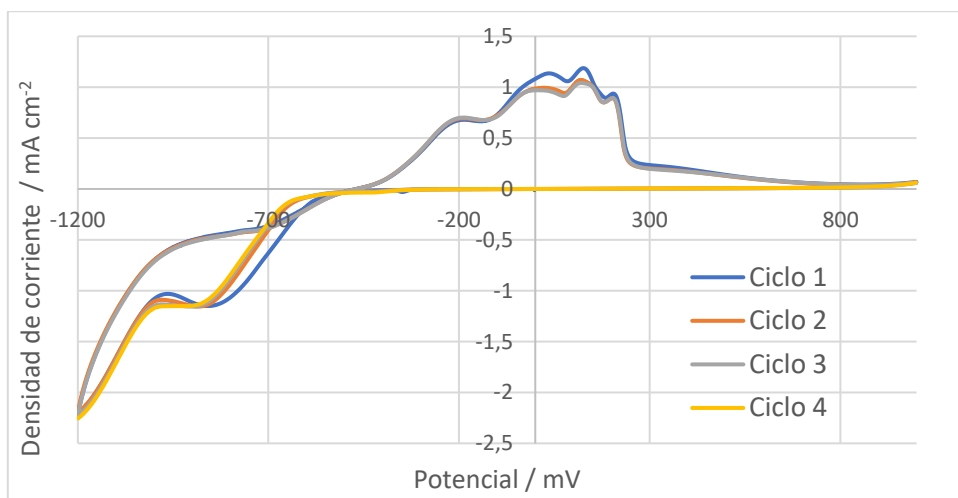


Figura 45: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 5, a una temperatura de solución de 40 °C, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

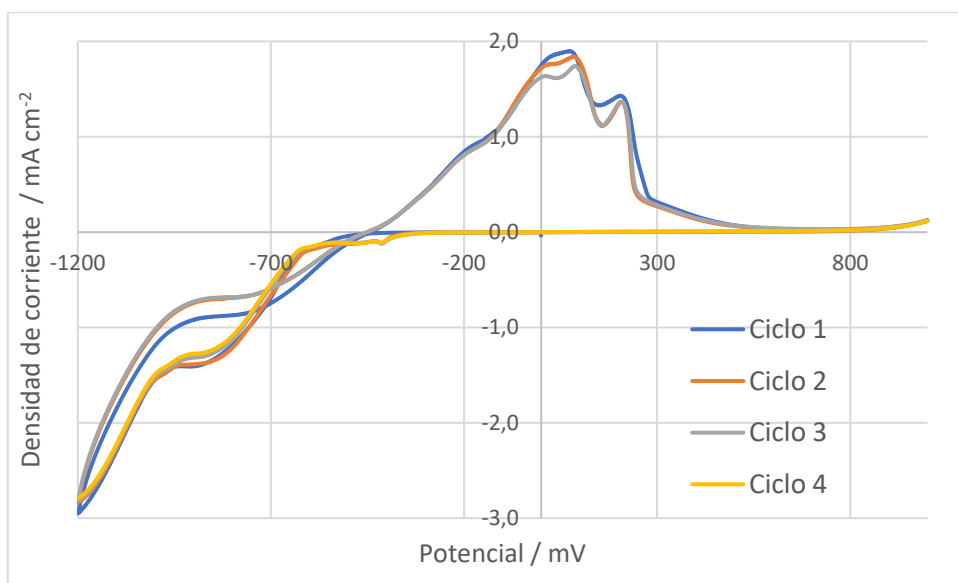


Figura 46: Voltametría cíclica de la solución precursora, con un pH ajustado a valor de 5, a una temperatura de solución de 60 °C, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de $-1200 [mV]$ y $1000 [mV]$ vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de $20 [mV s^{-1}]$.

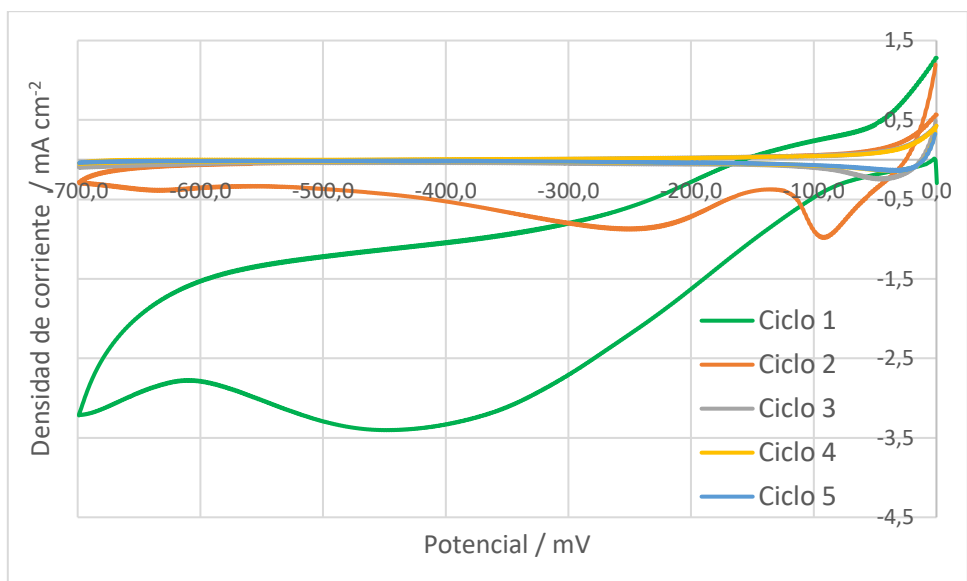


Figura 47: Voltametría cíclica entre 0 y -700 [mV] de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [mV s⁻¹].

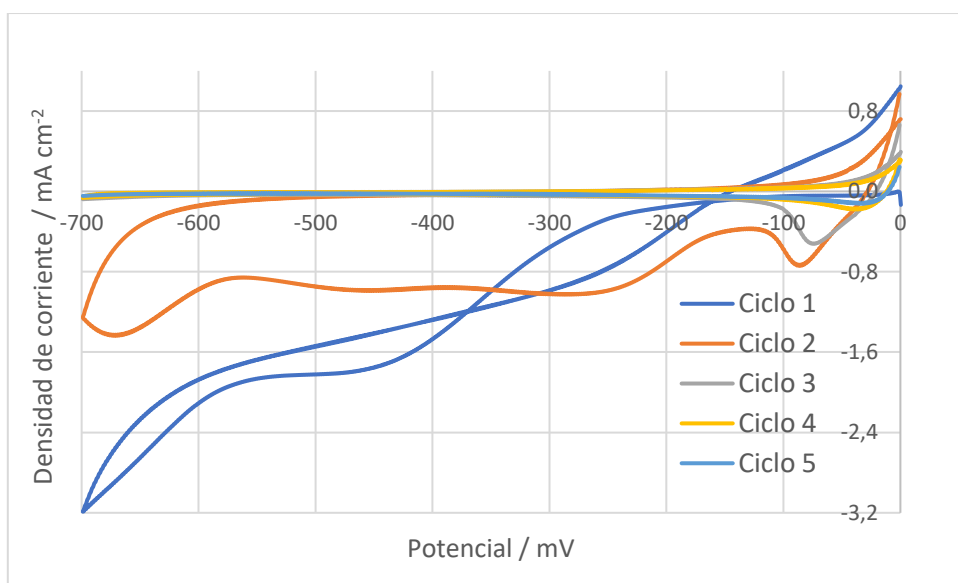


Figura 48: Voltametría cíclica entre 0 y -700 [mV] de un depósito sintetizado a pH 6, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [mV s⁻¹].

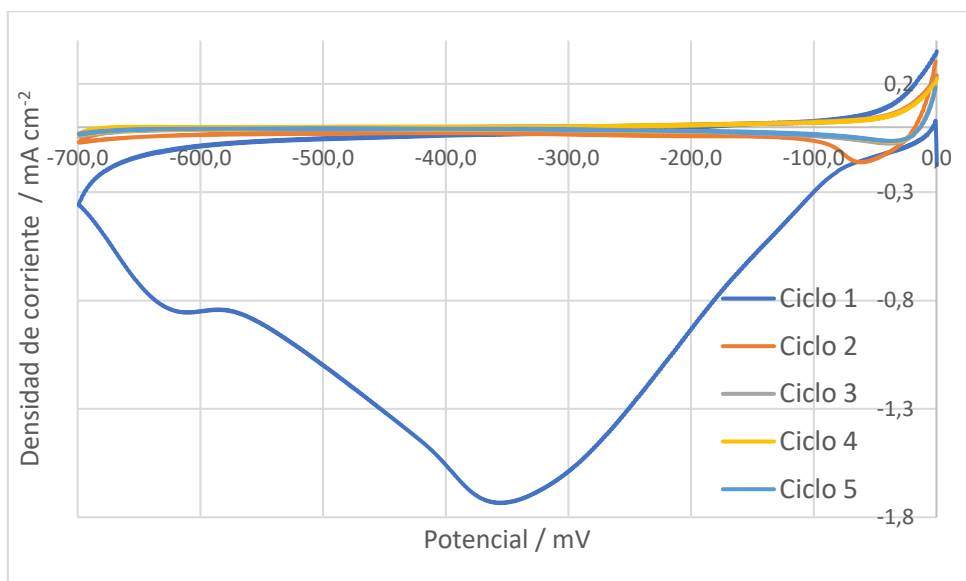


Figura 49: Voltametría cíclica entre 0 y -700 [mV] de un depósito sintetizado a pH 6, 25°C y tratado térmicamente a 200 °C por una hora. Cinco ciclos a una velocidad de 20 [mV s⁻¹].

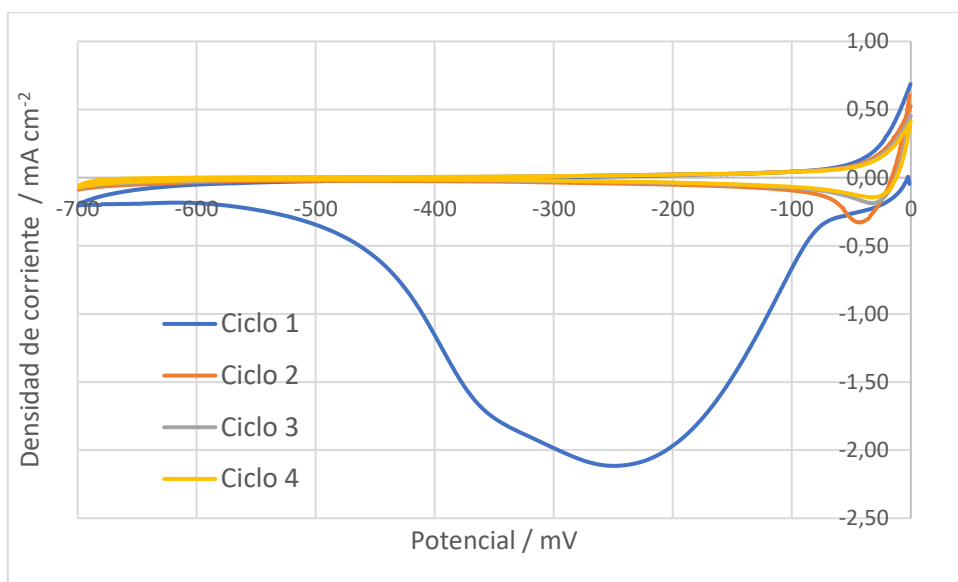


Figura 50: Voltametría cíclica entre 0 y -700 [mV] de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C, sin tratamiento térmico. Cuatro ciclos a una velocidad de 20 [mV s⁻¹].

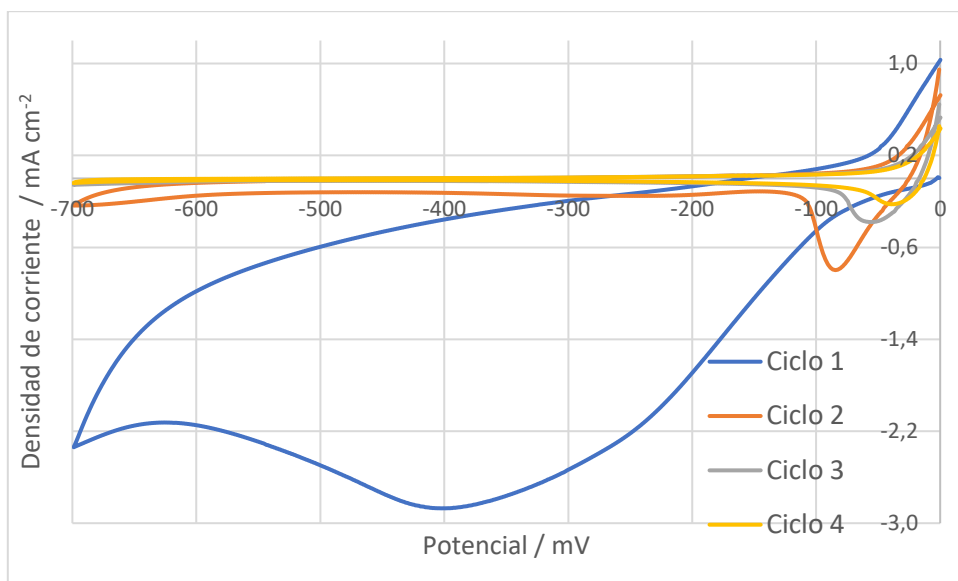


Figura 51: Voltametría cíclica entre 0 y -700 [mV] de un depósito sintetizado a pH 5, 25°C, sin tratamiento térmico. Cuatro ciclos a una velocidad de 20 [mV s⁻¹].

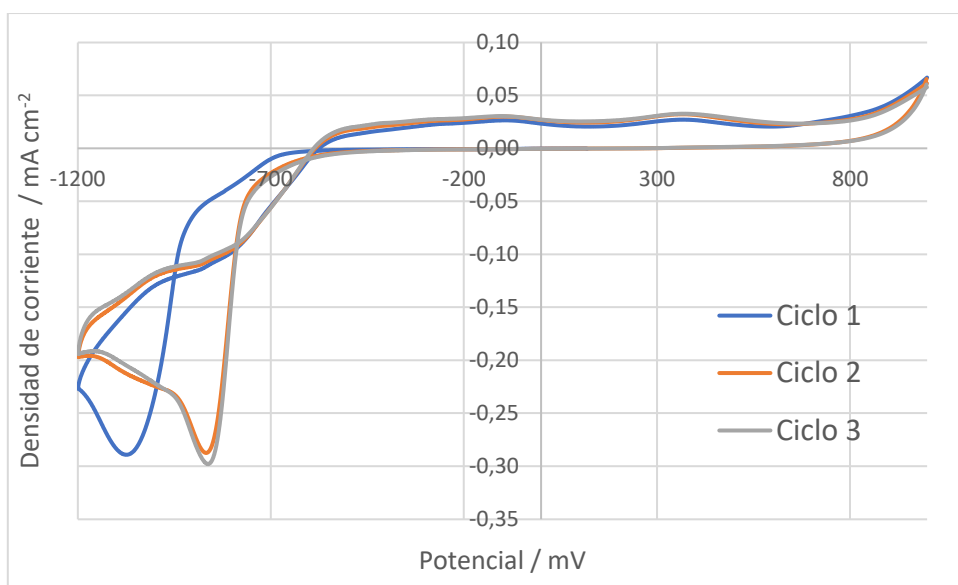


Figura 52: Voltametría cíclica de una solución de tiosulfato de sodio 0,01 [M], con un pH ajustado a valor de 3, en un sustrato de vidrio recubierto con FTO entre los potenciales de -1200 [mV] y 1000 [mV] vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de 20 [mV s⁻¹].

Anexo 2

En este anexo se presentan los mapeos realizados mediante la técnica de EDS a las muestras de titanio.

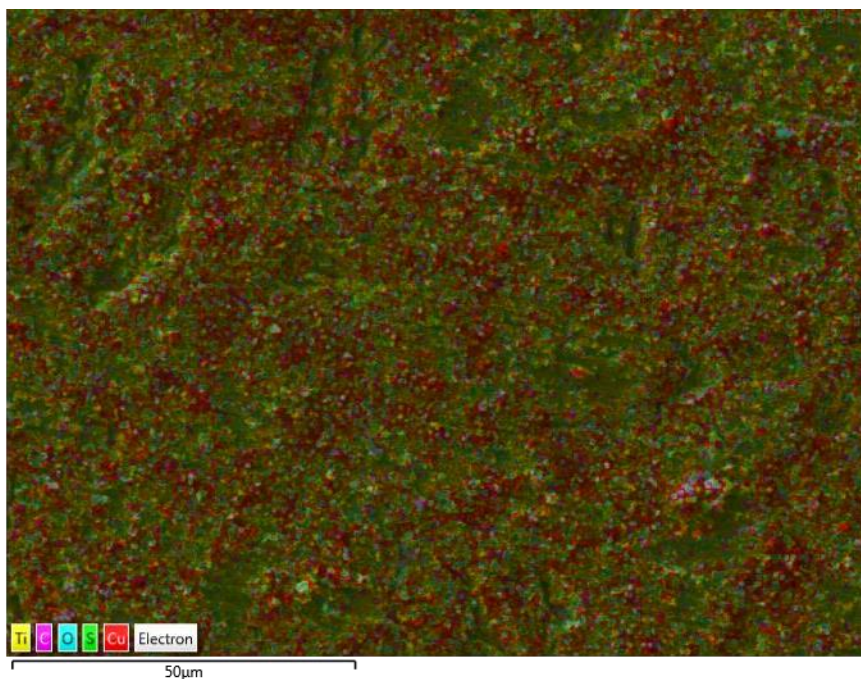


Figura 53: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -850 mV.

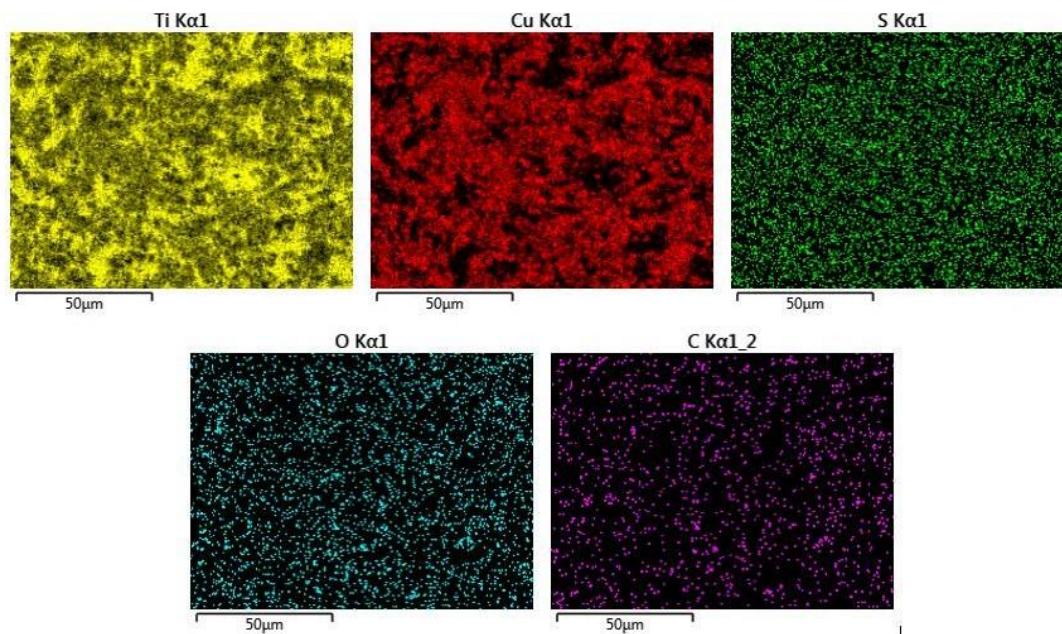


Figura 54: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -850 mV.

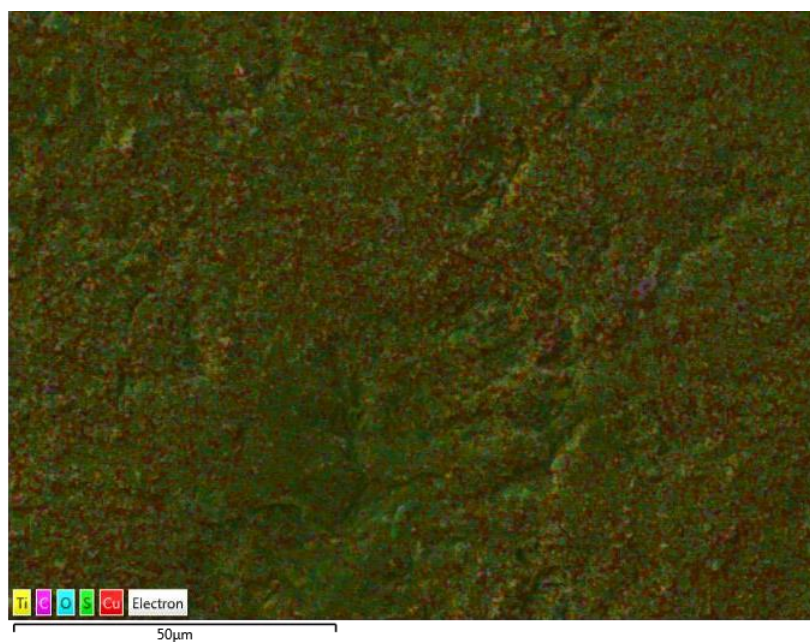


Figura 55: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -950 mV.

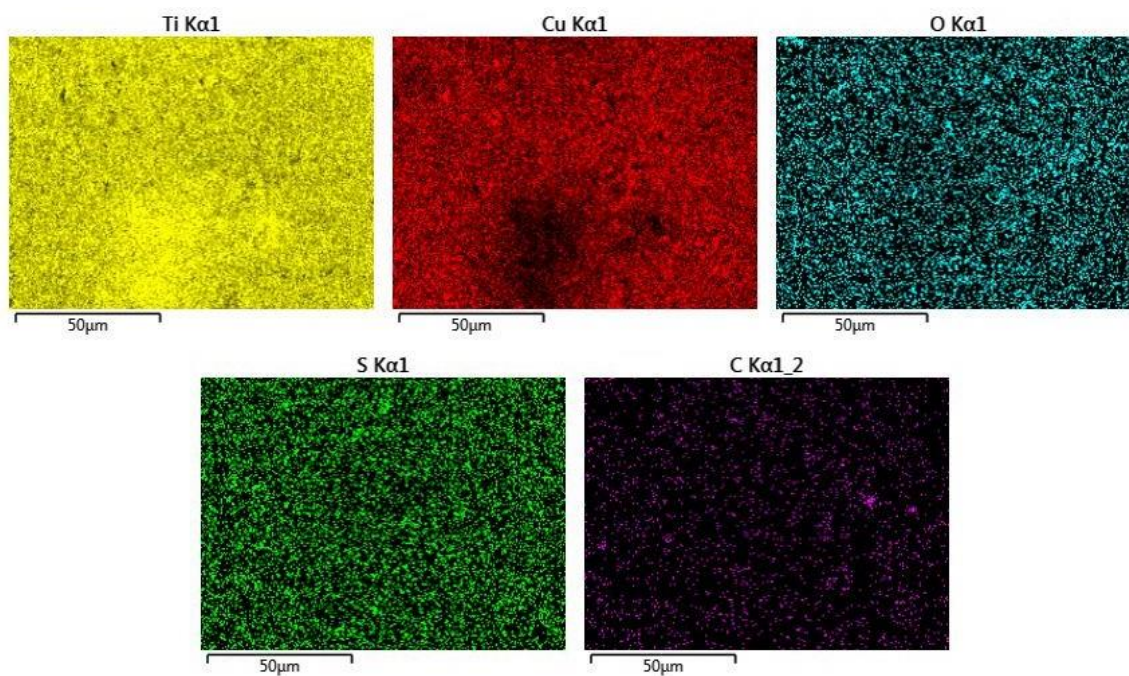


Figura 56: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -950 mV.

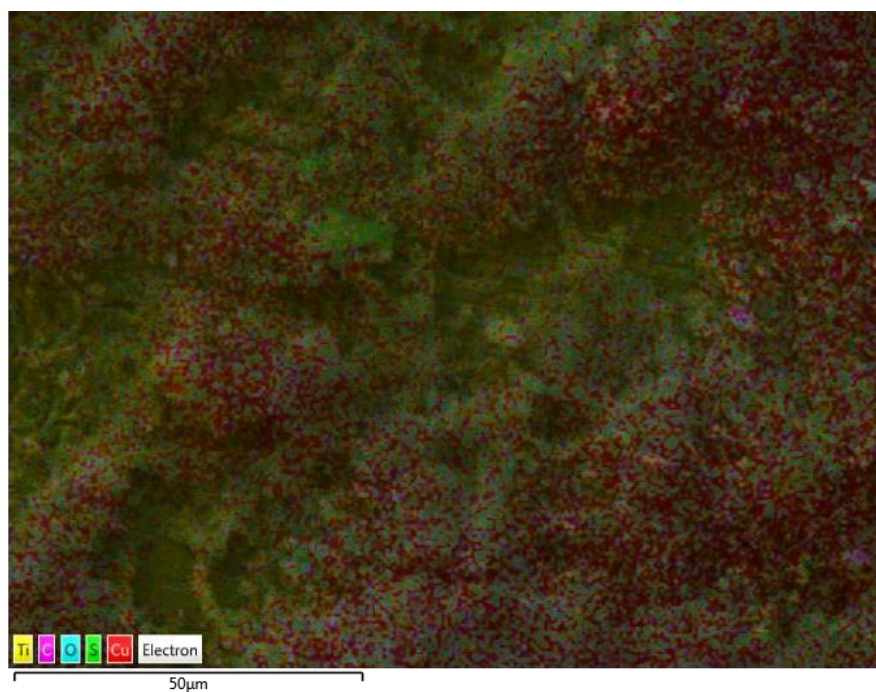


Figura 57: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1000 mV.

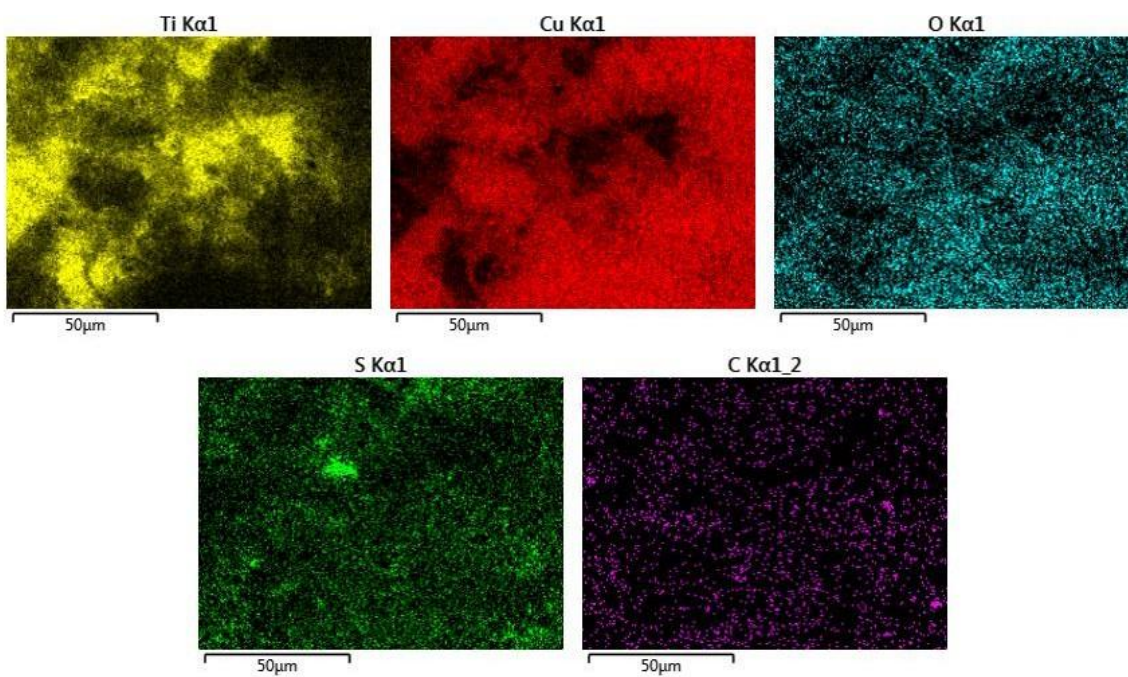


Figura 58: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1000 mV.

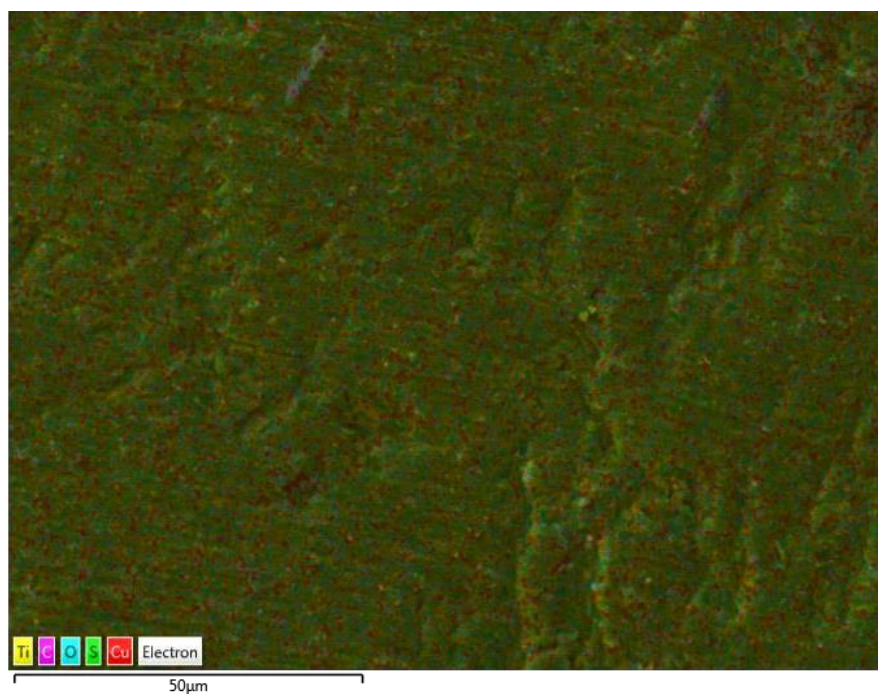


Figura 59: Mapeo superpuesto de señales de elementos de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1050 mV.

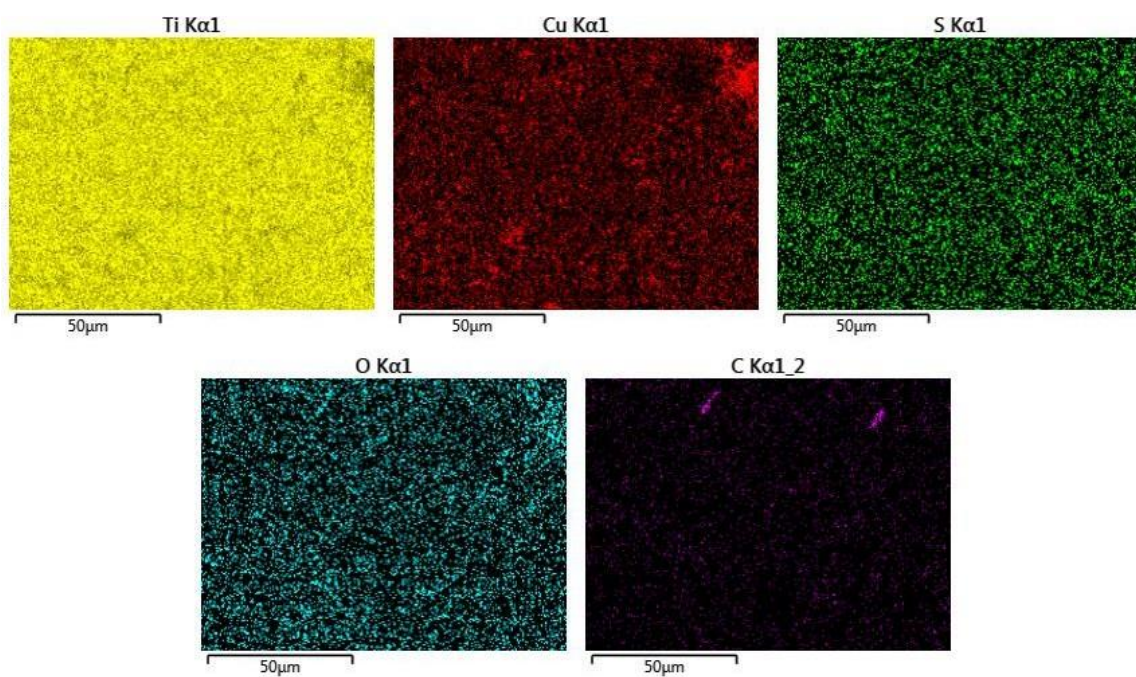


Figura 60: Mapeo de señales de elementos individuales de un depósito sintetizado en un sustrato de titanio a un potencial de electrodeposición de -1050 mV.

Anexo 3

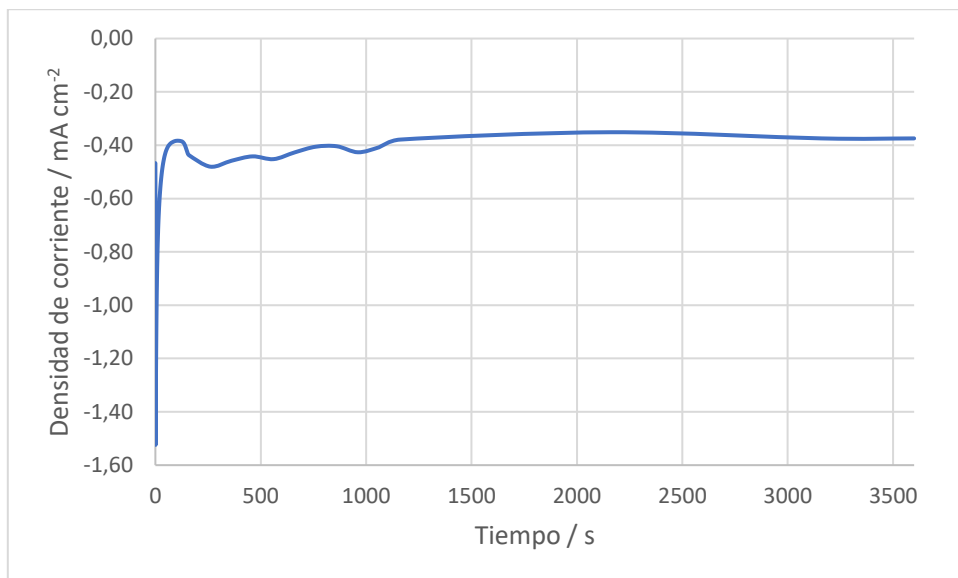


Figura 61: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 5, bajo un potencial aplicado de $-875 [mV]$, durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.

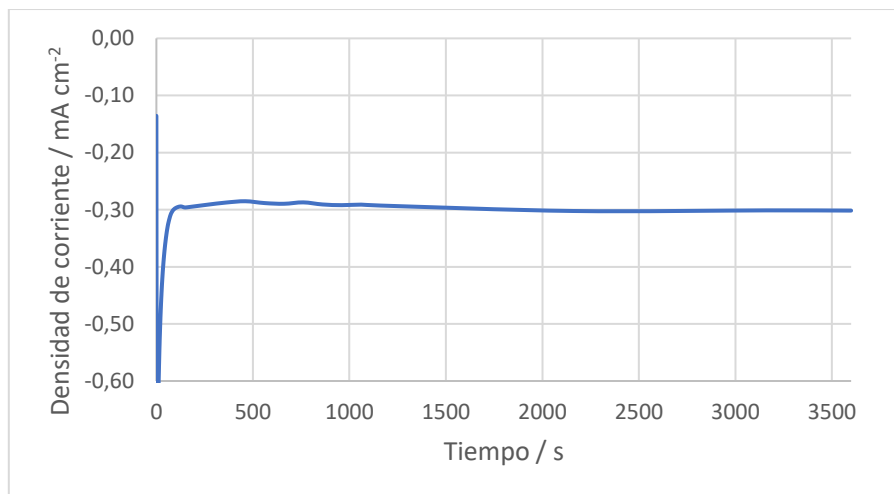


Figura 62: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 6, bajo un potencial aplicado de $-875 [mV]$, durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.

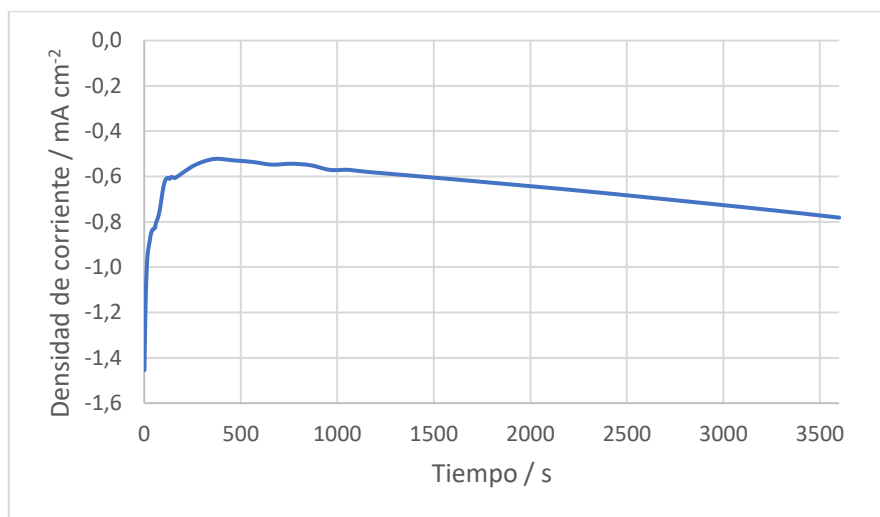


Figura 63: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 5, con una temperatura de solución de 40°C, bajo un potencial aplicado de $-875 [mV]$, durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.

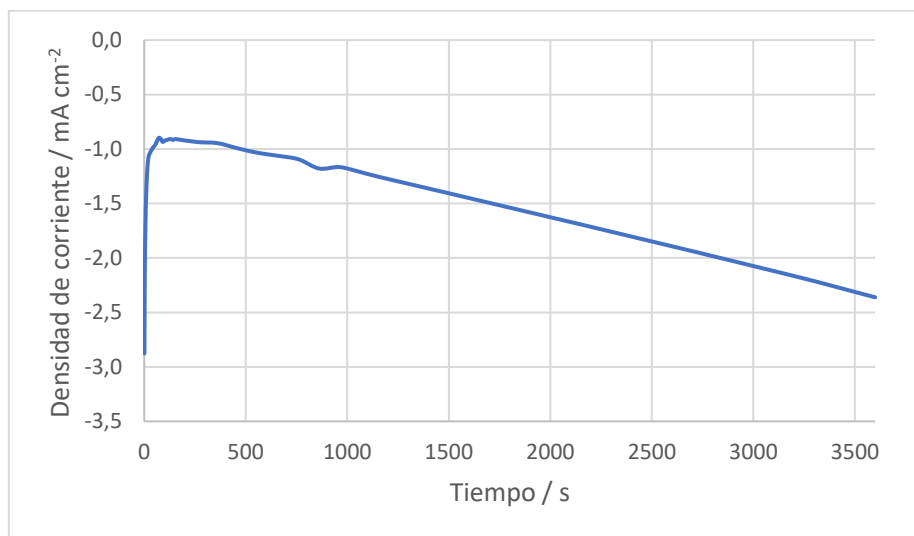


Figura 64: Cronoamperometría de la solución precursora a pH 5, con una temperatura de solución de 60°C, bajo un potencial aplicado de $-875 [mV]$, durante 3600 segundos, sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO.

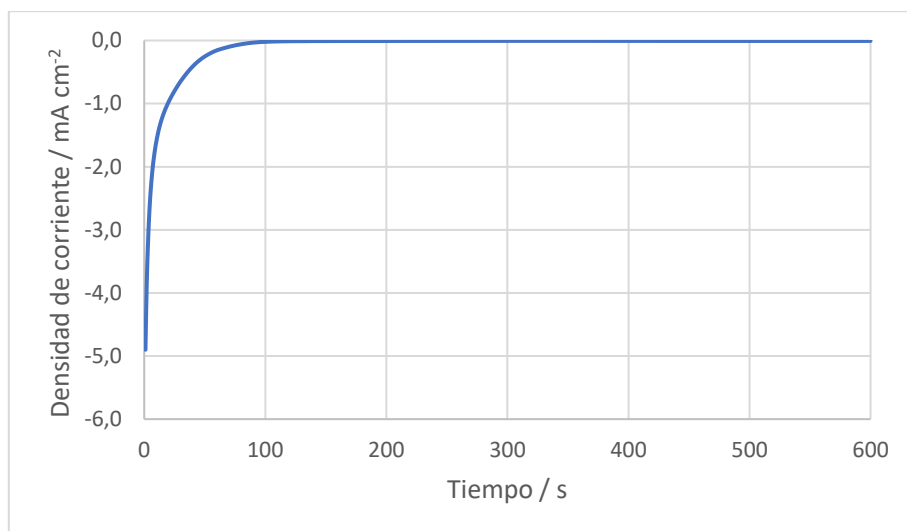


Figura 65: Cronoamperometría de reducción de un depósito sintetizado a 40 °C. Voltaje aplicado de 700 [mV] vs la referencia por 600 segundos.

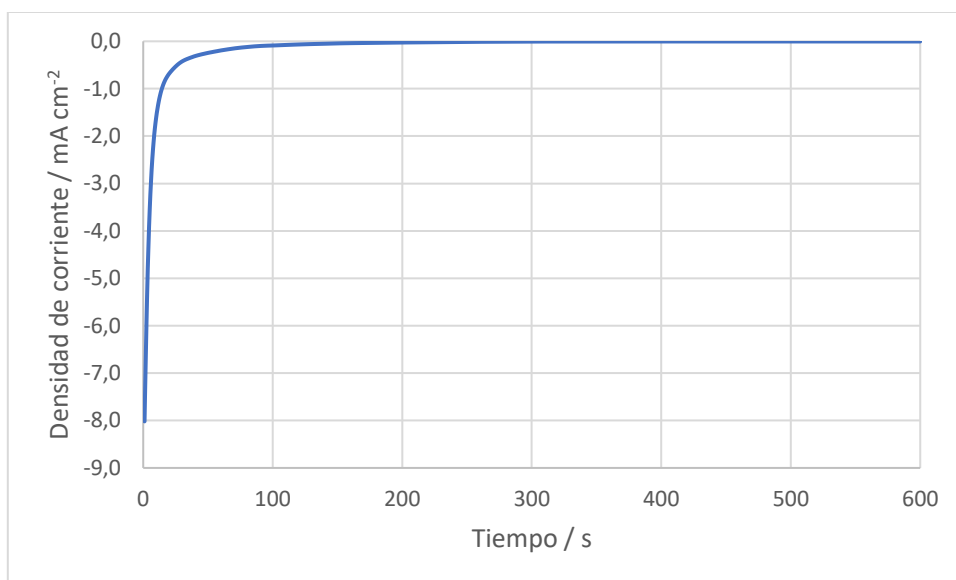


Figura 66: Cronoamperometría de reducción de un depósito sintetizado a 60 °C. Voltaje aplicado de 700 [mV] vs la referencia por 600 segundos.

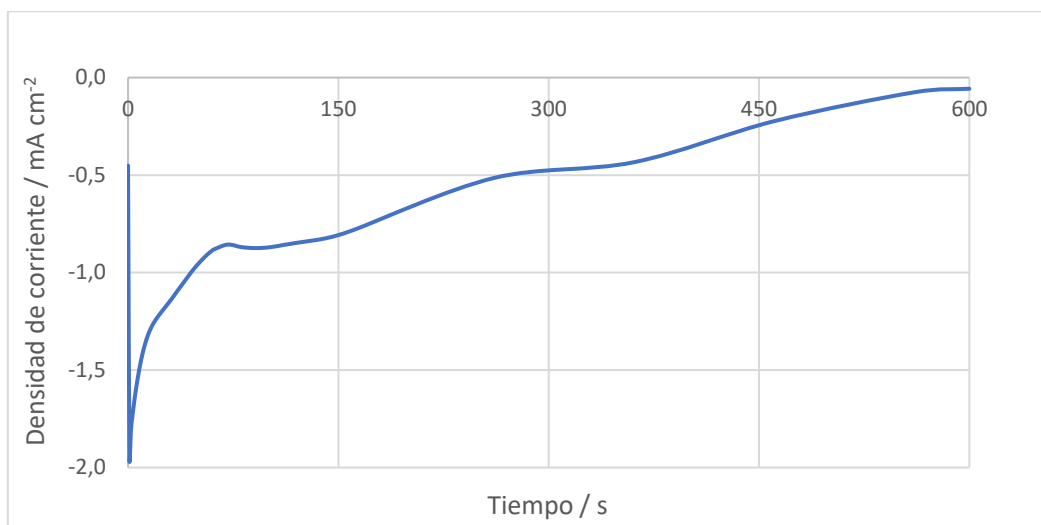


Figura 67: Cronoamperometría de reducción de un depósito tratado térmicamente a 300 °C. Voltaje aplicado de 700 [mV] vs la referencia por 600 segundos.

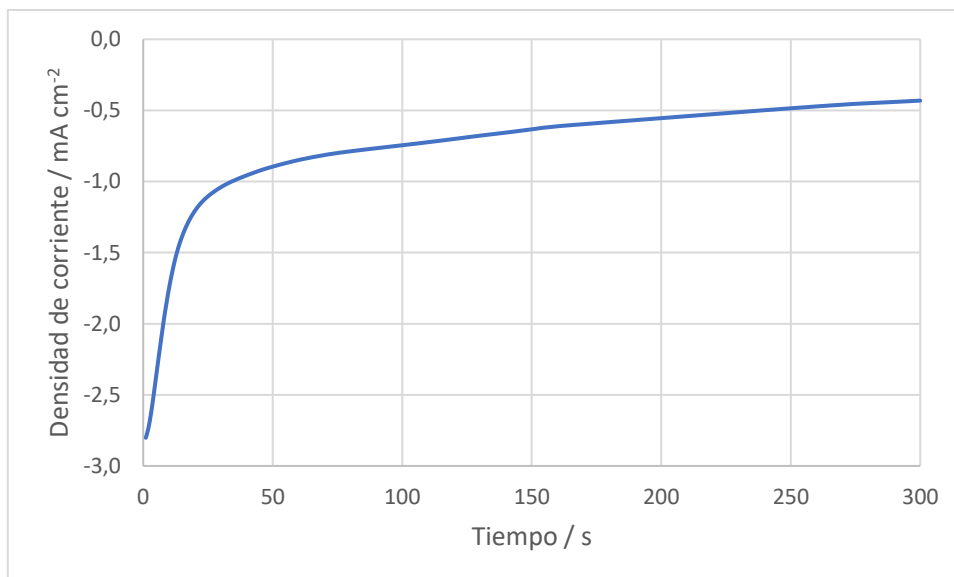


Figura 68: Cronoamperometría de reducción de un depósito tratado térmicamente a 400 °C. Voltaje aplicado de 700 [mV] vs la referencia por 400 segundos.

Anexo 4

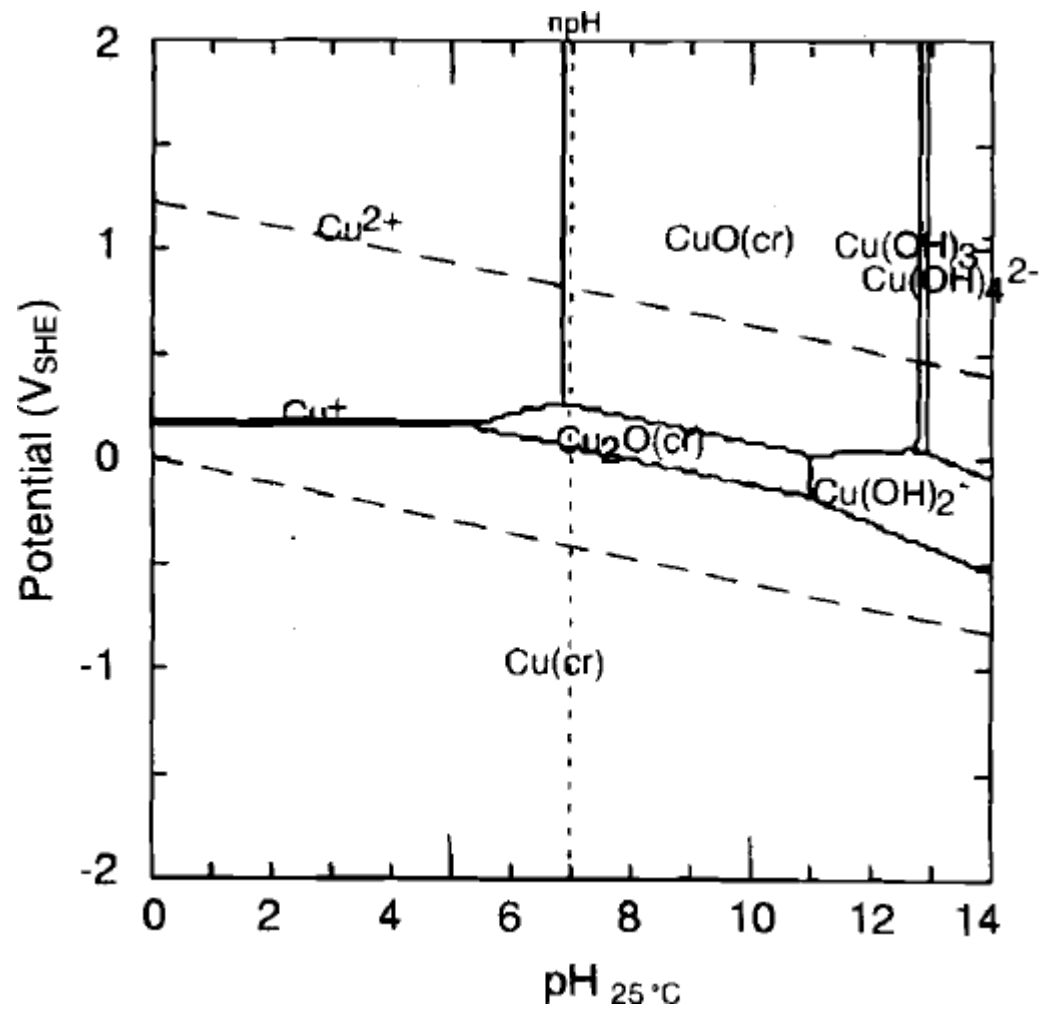


Figura 69: Diagrama de Pourbaix del sistema cobre-agua. Concentración molar de cobre igual a 10^{-6} [M], a 25°C [65].

Anexo 5

Tomando valores ínfimos de actividades de ion sulfuro y ion cúprico (que se asumen para la existencia de los iones en la interfase azufre/cobre) se pueden realizar los siguientes cálculos:

Para una actividad $a_{S^{2-}} = a_{Cu^{2+}} = 10^{-24}$ [M], los potenciales de Nernst de las reacciones (72) y (73) son

$$E_{(72)} = -1,07 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{1}{a_{S^{2-}}}\right)$$

$$E_{(72)} = -1,07 + \frac{8,314 \left[\frac{J}{mol K}\right] \cdot 298 [K]}{96.485 \left[\frac{C}{mol}\right]} \cdot \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{10^{-24}}\right)$$

$$E_{(72)} = -0,36 [V]$$

$$E_{(73)} = 0,34 + \frac{RT}{zF} \ln(Cu^{2+})$$

$$E_{(73)} = -0,34 + \frac{8,314 \left[\frac{J}{mol K}\right] \cdot 298 [K]}{96.485 \left[\frac{C}{mol}\right]} \cdot \frac{1}{2} \ln(10^{-24})$$

$$E_{(73)} = -0,37 [V]$$

En este escenario el potencial de la reacción $Cu + S \rightarrow Cu^{2+} + S^{2-}$ es $\Delta E = -0,36 - -0,37 = 0,01$ y por ende sería un proceso espontáneo.

De la misma forma esta lógica podría explicar que ante la ausencia de iones sulfuro en la solución, inicialmente el azufre puede ser reducido por el potencial aplicado en el electrodo de trabajo para que los iones sulfuro reaccionen con los iones cúpricos en solución y se forme el sulfuro de manera espontánea