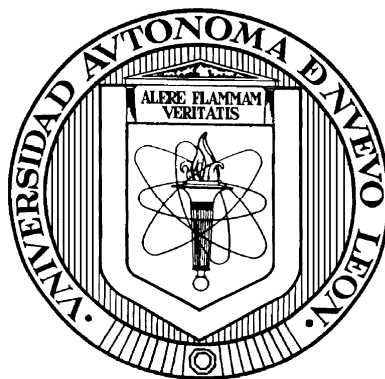


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LA INTERACCIÓN ELECTROQUÍMICA  
DEL CO<sub>2</sub> CON SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS MEDIANTE  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

**Por**

**LUISA FERNANDA CUETO GÓMEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Ingeniería Cerámica**

**Junio, 2007**

## RESUMEN

Luisa Fernanda Cueto Gómez

Fecha de Graduación: Junio, 2007

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LA INTERACCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO<sub>2</sub> CON SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

Número de páginas: 282

**Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica**

**Área de Estudio: Ciencias Químicas**

**Propósito y Método del Estudio:** La posible conversión de los Gases de Efecto Invernadero, tales como el CO<sub>2</sub>, hacia productos de mayor energía mediante la Ciencia y Tecnología de Materiales es un tema de gran relevancia actual. En el presente trabajo, se determinó la naturaleza de las interacciones electroquímicas fundamentales del CO<sub>2</sub> con una superficie semiconductor porosa de TiO<sub>2</sub> así como con ésta modificada con partículas metálicas de Ag mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), a diferentes valores de potencial. Los resultados se analizaron mediante el ajuste de los datos experimentales a circuitos equivalentes fundamentados en la naturaleza porosa del electrodo, para lo cual se utilizó un Modelo de Líneas de Transmisión (MLT) para electrodos porosos.

**Contribuciones y Conclusiones:** Los resultados de EIS indicaron una transferencia de carga favorecida en la interfase TiO<sub>2</sub>-electrolito, presentando cambios significativos en cada valor de potencial aplicado. El comportamiento de esta resistencia a la transferencia de carga iónica indicó un proceso inicial de llenado de los estados superficiales (SS) dentro de la red porosa semiconductor, subsecuentemente a la Banda de Conducción (BC) del TiO<sub>2</sub> y finalmente hacia la solución electrolítica. Se observó una disminución en la resistencia a la transferencia de carga iónica (*R*) a medida que dicho potencial se hizo más negativo. La *R* en la interfase Ag-electrolito presentó valores menores que aquéllos de la interfase TiO<sub>2</sub>-electrolito en casi todo el rango de potenciales estudiado. En la interfase TiO<sub>2</sub>-electrolito se observa una modificación del proceso de llenado de SS por efecto de la plata, llevándose éste a cabo en un rango de potencial de 0.05V y observando una polarización superficial mientras que la transferencia iónica se llevó a cabo preferentemente en la interfase Ag-electrolito. La contribución más importante de este trabajo radica en la adición de elementos de circuito al MLT para ajustar los datos obtenidos a un circuito equivalente y describir el comportamiento electroquímico del TiO<sub>2</sub> modificado con partículas de plata.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Antecedentes .....	1
1.1.1 Tendencias Energéticas en México.....	2
1.1.2 El Dióxido de Carbono como Candidato en la Remediación de la Contaminación Ambiental .....	3
1.1.3 Propiedades Estructurales y de Enlace del Dióxido de Carbono.....	5
1.2 Estudios Previos de la Naturaleza de la Interacción de Superficies de $\text{TiO}_2$ con un electrolito .....	6
1.2.1 Reducción Electroquímica del $\text{CO}_2$ en Medios Acuosa.....	6
1.2.2 Interacción del $\text{CO}_2$ con una Superficie Sólida .....	7
1.2.3 La Naturaleza de las Interacciones de un Semiconductor con una Disolución Electroactiva .....	8
1.3 Materiales Semiconductores .....	10
1.3.1 Semiconductores Tipo n.....	12
1.3.2 Propiedades Electroquímicas de los Materiales Semiconductores.....	13
1.3.3 Contacto de una Superficie Semiconductora con una Solución Electrolítica .....	15
1.3.4 Respuesta de un Sistema Electrodo- Electrolito a la Aplicación de un Potencial .....	16
1.3.5 El Dióxido de Titanio .....	18
1.4 Depósito de Películas Delgadas Sobre Sustratos Inertes Mediante el Método de Inmersión a Velocidad Controlada .....	19
1.5 Depósito de Partículas Metálicas Sobre Superficies Mediante el Método de Doble Pulso de Potencial.....	21
1.6 Hipótesis .....	22
1.7 Objetivo General .....	23

Capítulo	Página
1.8	Objetivos Específicos ..... 23
1.9	Justificación ..... 24
1.10	Novedad Científica ..... 26
2.	MATERIALES Y MÉTODOS ..... 27
2.1	Síntesis de Películas Delgadas de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ y su Modificación con Partículas Metálicas de Plata. .... 27
2.1.1	Síntesis de Películas de $\text{TiO}_2$ en Sustratos de FTO..... 27
2.1.2	Modificación de los Electrodo de Trabajo Mediante Depósitos de Plata Metálica..... 28
2.2	Estudio de la Electrorreducción de $\text{CO}_2$ en Medios Acuoso Sobre una Superficie Semiconductora..... 29
2.2.1	Reproducción del Experimento de Monnier 29
2.2.2	Estudio del Sistema Electroquímico Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica..... 30
2.3	Caracterización del Precursor Cerámico TiAcAc 31
2.3.1	Caracterización del Precursor Cerámico . 31
2.3.1.1.	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier ..... 32
2.3.1.2.	Análisis Térmico Diferencial Termogravimétrico ..... 32
2.4	Caracterización de los Materiales $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{Vidrio}$ y $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}/\text{Vidrio}$ .....33
2.4.1	Caracterización Óptica de Películas Delgadas por Espectroscopia Ultravioleta-Visible..... 34
2.4.2	Métodos de Caracterización Estructural. 34
2.4.2.1.	Difracción de Rayos-X de Haz Rasante ..... 34
2.4.2.2.	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X ..... 35
2.4.3	Métodos de Caracterización Morfológica 35
2.4.3.1.	Microscopía Electrónica de Barrido ..... 35
2.4.3.2.	Microscopía de Fuerza Atómica 36
2.5	Métodos Electroquímicos ..... 36
2.5.1	Voltamperometría Cíclica ..... 37
2.5.2	Técnica de Doble Pulso de Potencial ... 39

Capítulo	Página
2.5.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	43
2.5.3.1. Teoría de circuitos de corriente alterna .....	44
2.5.3.2. Introducción del concepto de Impedancia .....	45
2.5.3.3. Obtención del valor de impedancia en un sistema electroquímico .....	49
2.5.3.4. El circuito equivalente en una celda .....	51
2.6 Modelos de Líneas de Transmisión para Electrodo Poroso .....	52
3. RESULTADOS Y DISCUSION .....	61
3.1 Síntesis del Acetilacetato de Titanio(IV) Como Precursor de las Películas Delgadas de TiO <sub>2</sub> Depositadas Sobre FTO .....	62
3.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier .....	63
3.1.2 Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico .....	65
3.2 Síntesis y Caracterización de TiO <sub>2</sub> /FTO .....	66
3.2.1 Estimación de Parámetros Ópticos de las Películas Delgadas de TiO <sub>2</sub> .....	66
3.2.2 Caracterización Estructural .....	72
3.2.2.1. Difracción de Rayos-X a Haz Rasante .....	72
3.2.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X .....	74
3.2.3 Caracterización Morfológica .....	75
3.2.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión de Energías ..	76
3.2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica .....	77
3.2.3.2.1. Rugosidad .....	77
3.2.3.2.2. Topografía .....	79
3.2.3.2.3. Tamaño de partícula .....	80
3.3 Estudio de la Electrorreducción del CO <sub>2</sub> en Medios Acuoso .....	82

Capítulo	Página
3.4	Síntesis y Caracterización de Electrodos Modificados de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ con Partículas de Plata Metálica ..... 87
3.4.1	Determinación de $E_{\text{CRIT}}$ , $E_1$ y $E_2$ ..... 88
3.4.2	Análisis Estructural: Estudio del Proceso de Nucleación ..... 92
3.4.2.1.	Difracción de Rayos-X a Haz Rasante ..... 92
3.4.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido ..... 95
3.4.2.3.	Microscopía de Fuerza Atómica ..... 98
3.4.2.3.1	Topografía ..... 98
3.4.2.3.2	Rugosidad ..... 100
3.4.2.3.3	Tamaño de Partícula ..... 101
3.4.3	Crecimiento Desacoplado y Nucleación Difusional ..... 104
3.4.4	Estudio del Proceso de Crecimiento de las Partículas ..... 109
3.5	Naturaleza de las Interacciones Electroquímicas del $\text{CO}_2$ con Superficies de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ y $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ ..... 115
3.5.1	Comparación de los Voltamperogramas Cíclicos ..... 117
3.5.2	Electrodo de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ..... 123
3.5.2.1.	Electrolito soporte saturado de $\text{N}_2(\text{g})$ ..... 123
3.5.2.2.	Electrolito soporte Saturado de $\text{CO}_2(\text{g})$ ..... 140
3.5.3	Electrodo $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ ..... 155
3.5.3.1.	Electrolito soporte saturado de $\text{N}_2(\text{g})$ ..... 155
3.5.3.2.	Electrolito soporte saturado de $\text{CO}_2(\text{g})$ ..... 166
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ..... 177
4.1	Síntesis y Caracterización del Electrodo $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ..... 178
4.2	Modificación y Caracterización del Electrodo con Partículas Metálicas de Plata ..... 178

Capítulo	Página
4.3 Estudios Preliminares: Reacción de Electrorreducción del Dióxido de Carbono en Medios Acuosa.....	179
4.4 Estudios de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	179
4.4.1 Electrodo de TiO <sub>2</sub> /FTO .....	180
4.4.2 Electrodo de Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO .....	181
4.4.3 Comportamiento de las Interfaces TiO <sub>2</sub> -electrolito, Ag-electrolito y TiO <sub>2</sub> -Ag..	184
4.5 Recomendaciones.....	185
REFERENCIAS . . . . .	187
APENDICES . . . . .	197
APÉNDICE A.- PROCESO DE DOPADO, ESTADOS SUPERFICIALES Y ENERGÍA DE FERMI EN UN SEMICONDUCTOR TIPO N .....	198
APÉNDICE B.- TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DELGADAS .....	205
APÉNDICE C.- FUNDAMENTO DE LAS LÍNEAS DE TRANSMISIÓN Y EL MODELO DE DE LEVIE .....	219
APÉNDICE D.- METODO DE AJUSTE DE CURVAS EXPERIMENTALES DE EIS Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS .....	234
APÉNDICE E.- AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES DE EIS A UN CIRCUITO EQUIVALENTE Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS .....	242

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Estimación de Parámetros Ópticos de Películas Delgadas de $\text{TiO}_2$ .....	70
II. Propiedades Ópticas de Monocapas de $\text{TiO}_2$ Soportadas sobre Sustratos de Vidrio en Función de la Temperatura .....	71
III. Intensidades y Planos Asociados a las Reflexiones de las Fases Presentes de un Recubrimiento de $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$ analizadas por Difracción de Rayos-X de Haz Rasante .....	74
IV. Parámetros de Rugosidad Estimados en un Barrido de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ de una Superficie de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ..	78
V. Parámetros de rugosidad estimados en un barrido de $1\mu\text{m}$ de una superficie de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ .....	80
VI. Valores de tamaño de partícula estimados para una superficie de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ a un tamaño de barrido de $1\mu\text{m}$ .....	81
VII. Intensidades y planos asociados a las reflexiones de las fases presentes de un recubrimiento de $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$ modificado con partículas de plata mediante el método de Doble Pulso de Potencial	95
VIII. Parámetros obtenidos para partículas metálicas de plata electrodepositadas con la técnica de Doble Pulso de Potencial en Electrodo de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ .....	97
IX. Parámetros de rugosidad estimados para un electrodo de $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ con partículas de plata por el método de DPP .....	100



X.	Valores de tamaño de partícula estimados para un electrodo Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO a diferentes tamaños de barrido .....	103
XI.	Densidad de corriente promedio y carga obtenidas para los electrodepósitos de plata en la superficie de TiO <sub>2</sub> /FTO/Vidrio bajo condiciones fijas de $E_2$ y $t_2$ .....	111
XII.	Densidad de corriente promedio y carga obtenidas para los electrodepósitos de plata en la superficie bajo condiciones fijas de $E_1$ y $t_1$ ..	114
XIII.	Comparación de valores de eventos redox para los electrodos de TiO <sub>2</sub> /FTO y Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO en disoluciones saturadas de N <sub>2</sub> (g) y CO <sub>2</sub> (g) ...	121
XIV.	Comparación de valores de densidad de corriente en función del potencial interfacial para los electrodos de TiO <sub>2</sub> /FTO y Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO en disoluciones saturadas de N <sub>2</sub> (g) y CO <sub>2</sub> (g) ...	122
XV.	Parámetros interfaciales estimados en el ajuste del sistema electroquímico conformado por el electrodo de TiO <sub>2</sub> /FTO en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con N <sub>2</sub> (g) .....	131
XVI.	Valores estimados de la frecuencia ( $f$ ) a través del TiO <sub>2</sub> ( $f_1$ ) y a través de la interfaz TiO <sub>2</sub> -electrolito ( $f_3$ ) en función de $E_{cp}$ utilizando un electrodo de TiO <sub>2</sub> /FTO y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con N <sub>2</sub> (g) .....	140
XVII.	Parámetros interfaciales estimados en el ajuste del sistema electroquímico conformado por el electrodo de TiO <sub>2</sub> /FTO en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO <sub>2</sub> (g) .....	148
XVIII.	Valores estimados de la frecuencia ( $f$ ) a través del TiO <sub>2</sub> ( $f_1$ ) y a través de la interfaz TiO <sub>2</sub> -electrolito ( $f_3$ ) en función de	

$E_{cd}$ utilizando un electrodo de $TiO_2/FTO$ y un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	153
XIX. Parámetros interfaciales estimados en el ajuste del sistema electroquímico conformado por el electrodo de $Ag-TiO_2/FTO$ en un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ .....	159
XX. Valores estimados de la frecuencia ( $f$ ) a través del $TiO_2$ ( $f_L$ ) y a través de la interfaz $TiO_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función de $E_{cd}$ utilizando un electrodo de $Ag-TiO_2/FTO$ y un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ .....	165
XXI. Parámetros interfaciales estimados en el ajuste del sistema electroquímico conformado por el electrodo de $Ag-TiO_2/FTO$ en un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	170
XXII. Parámetros de la interfaz $Ag$ -electrolito en el ajuste del sistema electroquímico conformado por el electrodo de $Ag-TiO_2/FTO$ en un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	172
XXIII. Valores estimados de la frecuencia ( $f$ ) a través del $TiO_2$ ( $f_L$ ) y a través de la interfaz $TiO_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función de $E_{cd}$ utilizando un electrodo de $Ag-TiO_2/FTO$ y un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	176
XXIV. Técnicas de caracterización estructural y morfológica de películas delgadas .....	206
XXV. Ecuaciones de impedancia relacionadas a los modelos 1-4 de Líneas de Transmisión .....	232
XXVI. Lista de elementos de circuito y relaciones de dispersión .....	234

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Acercamiento de los niveles energéticos en una molécula de hidrógeno hasta la formación de bandas de energía .....	10
2. Traslape de bandas de energía posterior al desdoblamiento de los niveles de energía al reducirse la distancia interatómica .....	11
3. Ubicación del nivel de Fermi ( $E_F$ ) en (a) un semiconductor tipo n y (b) su posición en la convención establecida representar potenciales redox .....	14
4. (a) Posición de los niveles de bandas de valencia ( $E_v$ ) nivel de banda de conducción ( $E_c$ ) y nivel de Fermi ( $E_f$ ) en un semiconductor tipo n con respecto al potencial redox ( $E_{Redox}$ ) de una solución electrolítica. (b) Creación de una zona de agotamiento en la superficie del electrodo y una zona de acumulación de electrones en la frontera de la interfaz semiconductor-electrolito (sc) ....	15
5. Efecto de las variaciones del potencial aplicado $E_{apl}$ en un semiconductor tipo n. En (a) $E_{apl} > E_{fb}$ , en (b) $E_{apl} = E_{fb}$ y en (c) $E_{apl} < E_{fb}$ .....	17
6. Representación esquemática de la forma triangular de un potencial impuesto a un electrodo en función del tiempo .....	38
7. Representación de un voltamperograma cíclico correspondiente a un par redox casi reversible o idealmente reversible .....	39
8. Representación Esquemática de la técnica de Doble Pulso de Potencial .....	40

9.	Voltamperometría Cíclica realizada en el experimento de G. Sandmann .....	42
10.	(a) Representación de una onda sinusoidal de potencial $E$ impuesto a un circuito con un componente resistivo y uno capacitivo y su respuesta de corriente con un desfase $\phi$ . (b) Representación gráfica del circuito eléctrico equivalente correspondiente .....	47
11.	(a) Representación de la impedancia $Z$ como un número complejo en un plano cartesiano. (b) Gráfico de Nyquist para un circuito $RC$ . Gráficos de Bode (c) Bode-fase y (d) $\log Z $ vs. $\log f$ para un circuito $RC$ . .....	50
12.	Circuito equivalente de Randles para describir el comportamiento de una celda electroquímica .....	52
13.	(a) Esquema de un electrodo compacto con una superficie macroscópica plana. (b) Modelo de Líneas de Transmisión (dos canales) de una superficie porosa (poro cilíndrico idealizado) .....	54
14.	Modelo de impedancia de una Línea de Transmisión con una fase en corto ( $\phi_{elec}=0$ ) .....	56
15.	Reacción de formación de $TiO_2$ vía la combustión del acetilacetato de titanio .....	63
16.	Espectro infrarrojo del acetilacetato de titanio con estructura $Ti(acac)_2O$ , con una concentración aproximada de $Ti$ de $0.5M$ .....	64
17.	Termograma de la combustión del acetilacetato de titanio ( $Ti(acac)_2O$ ) desde temperatura ambiente hasta $600^\circ C$ bajo atmósfera de aire extra-seco .....	65

18. Espectros UV-Vis de transmitancia para (a) 1 recubrimiento a 25°C, así como (b) 1, (c) 2, (d) 3 y (e) 4 recubrimientos de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> depositadas en vidrio por el método de Inmersión controlada y posterior tratamiento térmico de 500°C.....	70
19. Difractograma a Haz Rasante de una superficie de TiO <sub>2</sub> fase anatasa(A) depositada sobre vidrio calizo recubierto de FTO (B) con tratamiento térmico a 500°C .....	73
20. Espectro XPS de una superficie de TiO <sub>2</sub> /vidrio formada a 500°C .....	75
21. (a) Micrografía de SEM del electrodo de TiO <sub>2</sub> /vidrio (1500X) y (b) su análisis elemental por EDS .....	76
22. Barrido exploratorio por Microscopía de Fuerza Atómica de una superficie de TiO <sub>2</sub> /FTO/Vidrio .....	77
23. Topografía comparativa para películas de TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio .....	79
24. Imagen de AFM correspondiente al análisis de tamaño de partícula de una superficie de TiO <sub>2</sub> /FTO .....	80
25. Curvas de densidad de corriente ( <i>j</i> ) vs. potencial( <i>E</i> ) vs. Ag AgCl del estudio de electroreducción del CO <sub>2</sub> utilizando cátodos de TiO <sub>2</sub> /FTO, (a) en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con Ar(g) y CO <sub>2</sub> (g) y (b) el efecto de la adición de una disolución amortiguadora de acetato de sodio-ácido acético (Ac/Ac) .....	83
26. Voltamperograma cíclico de (a) agua (línea azul), (b) KNO <sub>3</sub> 0.1M (línea verde punteada) y (c) AgNO <sub>3</sub> 1mM + KNO <sub>3</sub> 0.1M (línea negra. E <sub>w</sub> : TiO <sub>2</sub> /FTO, E <sub>QREF</sub> : Ag(s), E <sub>AUX</sub> : Pt(s) .....	89
27. Voltamperograma cíclico de una disolución de AgNO <sub>3</sub> (1mM)/KNO <sub>3</sub> (0.1M) desde 500 hasta -500mV indicando los valores de E <sub>CRIT</sub> y E <sub>i=0</sub> así como la selección de posibles potenciales E <sub>1</sub> (E <sub>1-i</sub> ) .....	91

28. Difractograma de Haz Rasante de una superficie de (a) $\text{TiO}_2$ fase anatasa (A) depositado sobre vidrio calizo recubierto de FTO (B) y (b) post- modificación con partículas de plata (C) .....	94
29. Micrografías de SEM de depósitos de plata metálica sobre el $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . (a) Micrografía de electrones retrodispersados (5000X), (b) micrografía de electrones secundarios (5000X) y (c) espectro EDS .	96
30. Imágenes de topografía comparativa de los electrodepósitos de plata sobre la superficie de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . .....	99
31. Imagen correspondiente a la caracterización de tamaño de partícula de los electrodos de $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ a diferentes barridos .....	102
32. Tamaño de partícula en función del tiempo de depósito para un proceso de nucleación gobernado por difusión y un tiempo de crecimiento desacoplado para una disolución 1mM de $\text{Ag}^+$ . Las líneas punteadas representan una nucleación difusional (ecuación 28). Las tres curvas sólidas representan al modelo CTC (ecuación 29) para una densidad de partícula promedio (DPA) de 1, 2.5 y 5 partícula/ $\mu\text{m}^2$ .....	108
33. Curvas amperométricas de los experimentos 1 a 9 bajo condiciones de crecimiento $E_2 = -150\text{mV}$ y $t_2 = 90\text{s}$ .....	111
34. Curvas amperométricas de los experimentos 10 a 13 .	113
35. Voltamperogramas Cíclicos comparativos de los electrodos de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ y de $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ en disoluciones saturadas de (a) $\text{N}_2(\text{g})$ y (b) $\text{CO}_2(\text{g})$ . $E_{\text{REF}}: \text{Ag} \text{AgCl}$ , $E_{\text{AUX}}: \text{Pt}(\text{s})$ , $v_B = 250\text{mV/s}$ .....	119
36. Esquema del circuito equivalente $R(QX)$ .....	123

37. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito $R(QX)$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ .....	125
38. Gráfico de Bode para la Región 1 ajustada al circuito $R(QX)$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ .....	126
39. Esquema del circuito equivalente $RX$ . .....	127
40. Gráfico de Nyquist para la Región 2 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ .....	128
41. Gráfico de Bode para la Región 2 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ .....	130
42. Gráfica del comportamiento de la resistencia a la transferencia de carga iónica en la interfase $TiO_2$ -electrolito en función del potencial interfacial ( $E_{CD}$ ) .....	132
43. Curva logarítmica de los parámetros de transferencia de carga iónica en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ .....	134
44. Gráfico doble del comportamiento de $\log Q_3$ y $n_3$ en función de $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de $KCl$ 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ .....	136

45. Gráfico doble del comportamiento de $\log Q_{FTO}$ y $n_{FTO}$ en función de $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ .....	137
46. Curva de la frecuencia ( $f$ ) a través de $TiO_2$ ( $f_L$ ) y a través de la interfaz $TiO_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función de $E_{CD}$ en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ .....	139
47. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	142
48. Gráfico de Bode para la Región 1 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	143
49. Gráfico de Nyquist para la Región 2 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	144
50. Gráfico de Bode para la Región 2 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	145
51. Gráfico de Nyquist para la Región 3 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	146
52. Gráfico de Bode para la Región 3 ajustada al circuito $RX$ del sistema electroquímico con $E_w$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ .....	148



53. Curva de la resistencia ( $R_T$ ) a la transferencia de carga electronica a través del $TiO_2$ ( $R_1$ ) y iónica a través de la interfaz $TiO_2$ -electrolito ( $R_3$ ) vs. $E_{CD}$ . . . . .	150
54. Gráfico doble del comportamiento de $\log Q_3$ y $n_3$ en función de $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ . $E_W$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ . . . . .	152
55. Curva de la frecuencia ( $f$ ) a través del $TiO_2$ ( $f_L$ ) y a través de la interfaz $TiO_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función de $E_{CD}$ en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $CO_2(g)$ . $E_W$ : $TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ . . . . .	154
56. Esquema del circuito equivalente $R(X(R(QR)))$ . . . . .	155
57. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito $R(QX)$ y para la Región 2 ajustada al circuito $R(X(R(QR)))$ del sistema electroquímico con $E_W$ : $Ag-TiO_2$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ .	157
58. Gráfico de Bode para la Región 1 ajustada al circuito $R(QX)$ y para la Región 2 ajustada al circuito $R(X(R(QR)))$ del sistema electroquímico con $E_W$ : $Ag-TiO_2$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ y $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . . . . .	158
59. Curva logarítmica de los parámetros de transferencia de carga iónica en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_W$ : $Ag-TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ . . . . .	161
60. Gráfico doble del comportamiento de $\log Q_3$ y $n_3$ en función de $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_W$ : $Ag-TiO_2/FTO$ , $E_{REF}$ : $Ag AgCl$ , $E_{AUX}$ : $Pt(s)$ . . . . .	163

61. Gráfico doble del comportamiento de $\log Q_4$ y $n_4$ en función de $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO, $E_{REF}$ : Ag AgCl, $E_{AUX}$ : Pt(s) .....	164
62. Curva de la frecuencia ( $\log(f)$ ) TiO <sub>2</sub> ( $f_L$ ) y a través de la interfaz TiO <sub>2</sub> -electrolito ( $f_3$ ) en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO, $E_{REF}$ : Ag AgCl, $E_{AUX}$ : Pt(s) .....	166
63. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito $R(X(R(QX)))$ del sistema electroquímico con $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> , $E_{REF}$ : Ag AgCl y $E_{AUX}$ : Pt(s) y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO <sub>2</sub> (g) .....	167
64. Gráfico de Bode para valores de $E_{CD}$ ajustados al circuito $R(X(R(QX)))$ del sistema electroquímico con $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> , $E_{REF}$ : Ag AgCl y $E_{AUX}$ : Pt(s) y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO <sub>2</sub> (g) .....	169
65. Curva logarítmica de los parámetros de transferencia de carga iónica en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO, $E_{REF}$ : Ag AgCl, $E_{AUX}$ : Pt(s) .....	171
66. Gráfico doble del comportamiento de $\log Q_3$ y $n_3$ en función de $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con $N_2(g)$ . $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO, $E_{REF}$ : Ag AgCl, $E_{AUX}$ : Pt(s) .....	173
67. Gráfico doble del comportamiento de $\log Q_4$ y $n_4$ en función de $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO <sub>2</sub> (g). $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO, $E_{REF}$ : Ag AgCl, $E_{AUX}$ : Pt(s) .....	174
68. Curva de la frecuencia ( $f$ ) medida a través del TiO <sub>2</sub> ( $f_L$ ) y a través de la interfaz TiO <sub>2</sub> -electrolito ( $f_3$ ) en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO <sub>2</sub> (g). $E_w$ : Ag-TiO <sub>2</sub> /FTO, $E_{REF}$ : Ag AgCl, $E_{AUX}$ : Pt(s) .....	175

69.	Esquema del proceso de dopado para la obtención de Semiconductores (a) tipo p y (b) tipo n.....	200
70.	(a) A temperaturas de 0K no existe flujo de electrones y el estado de máxima ocupación electrónica corresponde a $E_F$ . (b) En un semiconductor Intrínseco y a 0K, $E=E_F$ , situándose ésta energía a la mitad de $E_g$ , siendo $F(E) = 0.5$ .....	201
71.	Posición del Nivel de Fermi ( $E_F$ ) en un semiconductor (a) tipo n y (b) tipo p, así como el establecimiento de la Energía del Donador ( $E_D$ ) en un semiconductor tipo n y la Energía de Aceptor ( $E_A$ ) en un semiconductor tipo p .....	203
72.	(a) Esquema de la Difracción de Rayos-X a Haz Rasante. (b) Fotografía de un Difractómetro Siemens D-5000.....	209
73.	Esquema de los tipos de interacciones del haz de electrones con la muestra bajo análisis. En la técnica de SEM, los detectores existentes son para electrones secundarios y electrones retrodispersados .....	215
74.	(a) Esquema de un <i>cantilever</i> modelado como un resorte de constante $k$ . La constante del resorte afecta directamente la fuerza que se ejerce sobre la muestra. Puntas de <i>cantilevers</i> (b) normal (3 $\mu$ m de alto), (c) superpunta y (d) ultrapunta (3 $\mu$ m de alto) .....	216
75.	(a) Modelo de una línea de transmisión como una red de dos puertos. (b) Representación esquemática de los componentes básicos de una línea de transmisión.....	220
76.	(a) Representación esquemática de un electrodo poroso [de Levie, 1963]. (b) Tratamiento de un poro individual como una línea de transmisión y su circuito equivalente.....	222

77. (a) Circuito equivalente para un electrodo poroso con un elemento simple de capacidad en la interfaz electrodo-electrolito. (b) Gráfico de Nyquist del Modelo 1. En el recuadro se muestra una amplificación a altas frecuencias ..... 224
78. (a) Circuito equivalente para un electrodo poroso descrito por el Modelo 2. (b) Gráfico de Nyquist para Modelo 2 para el caso  $\omega_L > \omega_3$ . (c) Gráfico de Nyquist para Modelo 2 para el caso  $\omega_L < \omega_3$ . La ecuación mostrada es una aproximación a la impedancia total del electrodo ..... 226
79. (a) Circuito equivalente para un electrodo poroso descrito por el Modelo 3. (b) Gráfico de Nyquist para Modelo 3. El recuadro muestra una ampliación 228
80. (a) Circuito equivalente para un electrodo poroso descrito por el Modelo 4. (b) Gráfico de Nyquist para Modelo 4 para el caso  $\omega_L > \omega_3$ . (c) Gráfico de Nyquist para Modelo 4 para el caso  $\omega_L < \omega_3$ . La ecuación mostrada es una aproximación a la impedancia total del electrodo ..... 230

## NOMENCLATURA

AcAcH	Acetilacetona o 2,4-pentanodiona ( $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$ )
AcAc	Acetilacetato ( $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}-\text{COCH}_3$ ) <sup>+</sup>
Ag AgCl	Electrodo de plata-cloruro de plata
Ag-TiO <sub>2</sub>	Electrodo de TiO <sub>2</sub> (IV) modificado con partículas de plata.
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
CTC	Corriente Total Constante
DER	Desviación Estándar Relativa
DNP	Densidad de Número de Partículas
DPA	Diámetro Promedio de Partícula
$E^0$	Potencial Estándar de Reducción
$E_1$	Potencial de nucleación en DPP
$E_2$	Potencial de crecimiento en DPP
$E_{CRIT}$	Potencial crítico en DPP
$E_g$	Energía de Banda Prohibida
$E_{i=0}$	Potencial a corriente nula
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
$E_p$	Potencial de pico
E <sub>W</sub>	Electrodo de trabajo

$E_{REF}$	Electrodo de referencia
$E_{QREF}$	Electrodo de cuasi-referencia
$E_{AUX}$	Electrodo auxiliar
FTO	Óxido de estaño (IV) dopado con flúor (F-SnO <sub>2</sub> )
GEI	Gases de Efecto Invernadero
$i_p$	Corriente de pico
MRXN	Medio de reacción
NP	Número de partículas
$n_f$	Índice de refracción de una película delgada
$n_0$	Índice de refracción del aire
$n_s$	Índice de refracción de un sustrato
$Ra$	Rugosidad media
$RMS, Rq$	Rugosidad promedio
SEQ	Sistema electroquímico
$T$	Transmitancia
TiAcAc	Acetilacetato de Titanio [Ti(AcAc) <sub>2</sub> O]
TNB	n-butóxido de titanio Ti(OBu) <sub>4</sub>
$V_f$	Fracción del volumen de sólido
$Z_{range}$	Altura máxima
$\eta$	Sobrepotencial
$\chi^2$	Chi-cuadrada para estimar el porcentaje de error

**LISTA DE ABREVIATURAS DE MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y  
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
DTA-TG	Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico
DPP	Técnica de Doble Pulso de Potencial
EDS	Espectroscopia de Dispersión de Energías
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier
GIXRD	Difracción de Rayos-X de Haz Rasante
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
Uv-Vis	Espectroscopia Ultravioleta Visible
VC	Voltamperometría Cíclica
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

## LISTA DE SÍMBOLOS UTILIZADOS EN ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

CPE	Elemento de Fase Constante
$E_{CA}$	Potencial a corriente alterna (sinusoidal), mV
$E_{CD}$	Potencial a corriente directa (potencial interfacial), mV
$E_F$	Energía o Nivel de Fermi, eV
$E_{fb}$	Potencial de Banda Plana, eV
$f_3$	Frecuencia característica en la interfaz TiO <sub>2</sub> -electrolito, Hz
$f_L$	Frecuencia característica a través de la película de TiO <sub>2</sub> , Hz
$L$	Longitud de poro de la fase sólida
LT	Líneas de Transmisión
MLT	Modelo de Líneas de Transmisión
$Q_3$	Capacitancia dispersa en la interfaz TiO <sub>2</sub> -electrolito, mF/cm <sup>2</sup>
$Q_4$	Capacitancia dispersa en la interfaz Ag-electrolito, mF/cm <sup>2</sup>
$n_3$	Capacitancia dispersa (CPE) en la interfaz TiO <sub>2</sub> -electrolito
$n_4$	Capacitancia dispersa (CPE) en la interfaz Ag-electrolito
$R_1$	Resistencia a la transferencia de carga a través del material semiconductor (TiO <sub>2</sub> ), $\Omega$
$R_2$	Resistencia a la transferencia de carga en la interfaz TiO <sub>2</sub> -Ag, $\Omega$



$R_3$	Resistencia a la transferencia de carga en la interfaz $\text{TiO}_2$ -electrolito, $\Omega$
$R_4$	Resistencia a la transferencia de carga en la interfaz Ag-electrolito, $\Omega$
$Z$	Impedancia electroquímica, $\Omega$
$Z_{inf}$	Impedancia interfacial
$Z_{real}$	Parte real (eje-x) de la impedancia electroquímica
$Z_{imag}$	Parte imaginaria (eje-y) de la impedancia electroquímica
$\omega$	Frecuencia angular, rad/s
$\phi$	Fase en EIS, rad
$\chi$	Caída óhmica (resistencia) en Modelos de Líneas de Transmisión

## LISTA DE UNIDADES

Å	Armstrong ( $10^{-10}\text{m}$ )
A	Ampere
eV	electrón-volt (medida de energía)
F	Farad
Hz	Hert ( $\text{s}^{-1}$ )
J	Joule ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ )
min	minuto
m	metro
rad	radián
s	segundo
V	Volt
Ω	Ohm

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ANTECEDENTES

El alto grado de contaminación que se padece actualmente se debe a subproductos generados por procesos industriales, automóviles y máquinas cuya fuente directa de energía son los combustibles fósiles [Ogura y Yoshida, 1988]. Su combustión genera graves consecuencias de impacto ambiental como la emisión de gases tóxicos, conocidos como Gases del Efecto Invernadero (GEI) [Buttitta, 2000]. De considerable atención e importancia son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), los óxidos nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ), los óxidos azufrados ( $\text{SO}_x$ ) y los compuestos organoclorados u organofluorados también conocidos como freones, los cuales además de ser GEI, son responsables principalmente de la destrucción de la capa de ozono y de las lluvias ácidas respectivamente [Weimer *et al.*, 1996]. El  $\text{CO}_2$  es un GEI que recibe especial atención debido a que es el gas que está presente en la atmósfera en mayor concentración que los demás ya que el 35% de sus emisiones se debe a la quema de combustibles fósiles [Buttitta, 2000].

Los estragos ambientales van en aumento debido a las necesidades del mundo moderno, por lo cual se han considerado últimamente diversas estrategias para su control [Tseng *et al.*, 2002], como por ejemplo la conversión de GEI a productos de mayor energía [Scibioh *et al.*, 2002], coadyuvando a controlar el consumo desmedido de los combustibles fósiles mediante su sustitución parcial o total con energéticos “sintéticos”.

### 1.1.1 Tendencias Energéticas en México

México contribuye con cerca del 2% de las emisiones mundiales de GEI, representando el país decimotercero que emite más CO<sub>2</sub> por quema de combustibles fósiles a la atmósfera. De seguir la tendencia actual del consumo de energía, se estima que para el año 2010, México estará emitiendo cerca del doble de lo actual [Masera y Sheinbaum, 2006].

Como un país exportador de petróleo, México depende fuertemente de los combustibles fósiles para satisfacer sus necesidades energéticas. Cerca del 96% de la energía primaria proviene de los hidrocarburos. Las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con el uso de la energía pasaron de 150 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> en 1975 a 297 en 1990 y a 340 en 1996 [Masera y Sheinbaum, 2006].

Con el propósito de una mejora efectiva a largo plazo, se han establecido propuestas, denominadas de mitigación, entre las cuales se cuentan: establecimiento de plantas de ciclo combinado, motores eléctricos y calderas industriales eficientes, cogeneración industrial, iluminación eficiente del sector residencial y comercial, bombeo eficiente de agua potable, sustitución intermodal (camiones y metro) para el transporte de pasajeros en el Área Metropolitana de la Ciudad de México y generación eléctrica por viento [Masera y Sheinbaum, 2006].

#### 1.1.2 El Dióxido de Carbono como Candidato en la Remediación de la Contaminación Ambiental

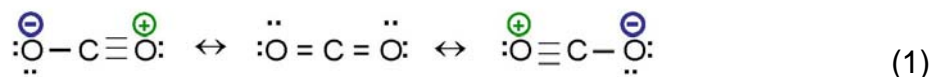
El creciente interés en la reactividad del  $\text{CO}_2$  se debe a que es el último subproducto de aquellos procesos que involucran la oxidación de compuestos de carbono, aumentando entonces su concentración en la atmósfera. En vista de su gran cantidad presente, éste representa una fuente potencial de compuestos químicos así como derivados de petróleo de uno o dos carbonos. El carbono presente en la atmósfera, la hidrósfera y en la corteza terrestre excede por mucho a la cantidad disponible de combustibles fósiles como el petróleo y el carbón mineral [Sullivan *et al.*, 1992], así como a la capacidad de su reconversión a  $\text{O}_2$  por el proceso de fotosíntesis [Lehninger *et al.*, 1993].

En este trabajo de investigación, con el fin de abordar la problemática actual concerniente a la conversión del CO<sub>2</sub> por ser el gas más difícil de controlar y por representar el mayor contribuyente al Efecto Invernadero [Weimer *et al.*, 1996] se realizaron un conjunto de estudios en relación a la naturaleza de la interacción electroquímica del CO<sub>2</sub> con una superficie semiconductor y una superficie metal-semiconductor mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés correspondientes a *Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

En el resto de este capítulo se presenta un breve resumen de la química del CO<sub>2</sub>, así como los antecedentes, la justificación, novedad científica y objetivos del trabajo realizado además de un fundamento breve de la fisicoquímica de un material semiconductor. En el Capítulo 2 se detalla la parte experimental referente a la síntesis y caracterización de los materiales utilizados, así como la descripción de los estudios electroquímicos realizados. Los resultados y discusión se presentan en el Capítulo 3 y se cierra con el Capítulo 4 correspondiente a las conclusiones y recomendaciones, además de bibliografía consultada y apéndices.

### 1.1.3 Propiedades Estructurales y de Enlace del Dióxido de Carbono

El CO<sub>2</sub> es una molécula lineal, la cual puede representarse mediante la siguiente estructura canónica (ecuación (1)) [Sullivan *et al.*, 1992]:



A pesar de la simetría lineal y la naturaleza general no polar de la molécula, algo de reactividad química se anticipa, asociada a la presencia de la densidad electrónica de electrones tipo  $\pi$  de los dobles enlaces y los pares de electrones no apareados en los átomos de oxígeno así como en el átomo de carbono electrofílico.

Al ser el último subproducto de la oxidación de compuestos de carbono, el CO<sub>2</sub> es extremadamente estable debido a que todos los orbitales moleculares de enlace y de anti-enlace están completamente ocupados [Sullivan *et al.*, 1992]. El CO<sub>2</sub> tiene una energía libre de Gibbs a condiciones estándar ( $\Delta G^0$ ) de -394 kJ/mol [Atkins y de Paula 2002].

## 1.2 ESTUDIOS PREVIOS DE LA NATURALEZA DE LA INTERACCIÓN DE SUPERFICIES DE TiO<sub>2</sub> CON UN ELECTROLITO

### 1.2.1 Reducción Electroquímica del CO<sub>2</sub> en Medios Acuosa

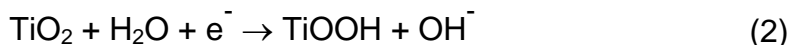
La problemática del tratamiento del CO<sub>2</sub> por vías electroquímicas se ha estudiado desde hace varias décadas. Las condiciones, tales como la naturaleza del material a estudiar (electrodos) y la selección de un electrolito soporte han sido objeto de una gran variedad de estudios.

El estudio de la electroreducción del CO<sub>2</sub> en medios acuosa utilizando un cerámico (TiO<sub>2</sub>) en vez de un electrodo metálico se abordó por Monnier *et al.* (1980) así como por Tinnemans *et al.* (1983).

En el trabajo de Monnier *et al.* (1980) se comprobó la electroreducción del CO<sub>2</sub> en una disolución acuosa, utilizando un cátodo de TiO<sub>2</sub>, mientras que en el trabajo de Tinnemans *et al.* (1983) se utilizó una disolución amortiguadora de ácido acético/acetato de sodio para eliminar resultados por efectos del pH. Estos dos trabajos llegaron a conclusiones opuestas, las cuales se esclarecieron en un trabajo posterior de Augustynski en 1983 [Augustynski, 1983}.



La reducción del CO<sub>2</sub> no puede detectarse de forma tan fácil por el estrecho rango de potenciales en el que se puede trabajar, considerando que esta reacción ocurre junto con la evolución de hidrógeno así como la de la reducción de la superficie de TiO<sub>2</sub> (ecuación (2)) [Monnier *et al.* 1980, Augustynski, 1983].



Estos estudios preliminares representan un punto de partida para el conocimiento de sistemas electroquímicos orientados a la detección de algún tipo de interacción del CO<sub>2</sub> con una superficie semiconductor, considerándose al agua como buen solvente para el sistema electroquímico bajo estudio por su disponibilidad y no toxicidad.

### 1.2.2 Interacción del CO<sub>2</sub> con una Superficie Sólida

Se han realizado trabajos de investigación orientados a inducir algo de reactividad al CO<sub>2</sub>. Se ha encontrado que un metal de transición cumple con este objetivo [Yin y Moss, 1999]. Se ha estudiado el caso de la participación de complejos metálicos [Arana y Kezhavarz, 1994], óxidos metálicos [Halmann y Aurian-Blajeni, 1994] y metales [Azuma *et al.*, 1989] como cátodo para promover la adhesión del carbono o el oxígeno al metal, o bien por ambos y lograr dicha activación del CO<sub>2</sub>.

### 1.2.3 La Naturaleza de las Interacciones de un Semiconductor con una Disolución Electroactiva

Por otro lado, Fabregat-Santiago y col., (2002) estudiaron el comportamiento electroquímico en ausencia de luz de una red nanoporosa de  $\text{TiO}_2$  con espesores que variaron entre 3.7 y 8.6  $\mu\text{m}$ . Se realizaron estudios de EIS con el posterior ajuste a un Modelo de Líneas de Transmisión, encontrándose que la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito se extiende en todo el volumen del sólido, generando un comportamiento electroquímico tal que el transporte, la reacción y la polarización que ocurren a través de la estructura porosa se acoplan de una manera particular.

Particularmente, en el caso de las superficies de  $\text{TiO}_2$ , hay que tomar en cuenta varios procesos simultáneos que ocurren durante la perturbación producida por una pequeña aplicación de un potencial alterno [Bisquert, *et al.*, 2002]:

1. Transporte de electrones en el  $\text{TiO}_2$ , en función de la densidad de portadores de carga tipo  $n$  y por su movilidad electrónica, limitada por la existencia de estados superficiales (SS).

2. La transferencia de electrones a las especies electroquímicamente activas (también conocido como el proceso de recombinación).
3. La carga entre el posible contacto (no deseado) entre el la capa conductora del sustrato (por ejemplo el FTO) con el electrolito de soporte.
4. La carga de los elementos capacitivos de la estructura porosa del  $\text{TiO}_2$  (capacitancia de Helmholtz de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito y capacitancia por el llenado de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y los estados superficiales (SS) presentes en la estructura porosa del  $\text{TiO}_2$ ).

En esta investigación se encontró que la variación del potencial a corriente directa causa un cambio de comportamiento del  $\text{TiO}_2$  desde un material aislante hasta un metal. Esta investigación dio validez a un modelo previamente descrito para un electrodo poroso así como el desacoplamiento de cada uno de los procesos previamente enumerados.

Este trabajo de investigación se enfoca particularmente al estudio de la interacción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  con un cátodo conformado de películas delgadas de un semiconductor soportado en un sustrato conductor (FTO) mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para la evaluación de su respuesta a diferentes valores de potencial, denominado potencial interfacial ( $E_{CD}$ ).

### 1.3 MATERIALES SEMICONDUCTORES

El proceso de enlace entre átomos se ilustra usualmente considerando la energía que existe entre éstos a medida que la distancia interatómica disminuye. En átomos aislados, la distancia interatómica es grande y los niveles de energía son discretos (Figura 1).

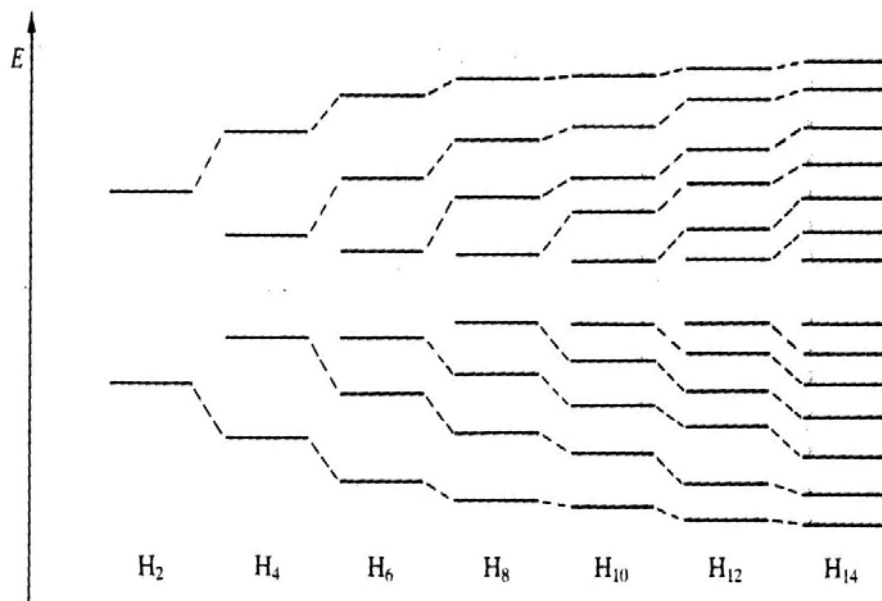


Figura 1. Acercamiento de los niveles energéticos en una molécula de hidrógeno hasta la formación de bandas de energía [Smart y Moore, 1995].

Durante el acercamiento atómico se produce un ensanchamiento de estos niveles debido a que los electrones de valencia se traslapan al ocupar los niveles bajos de energía [Lüth, 1995]. Considerando un número infinito de átomos, la energía entre orbitales moleculares adyacentes se reduce significativamente (Figura 1, pp.10), considerando entonces un continuo de niveles de energía, es decir una banda (Figura 2), describiendo de esta manera la estructura electrónica de un sólido [Smart y Moore, 1995; Bott, 1998].

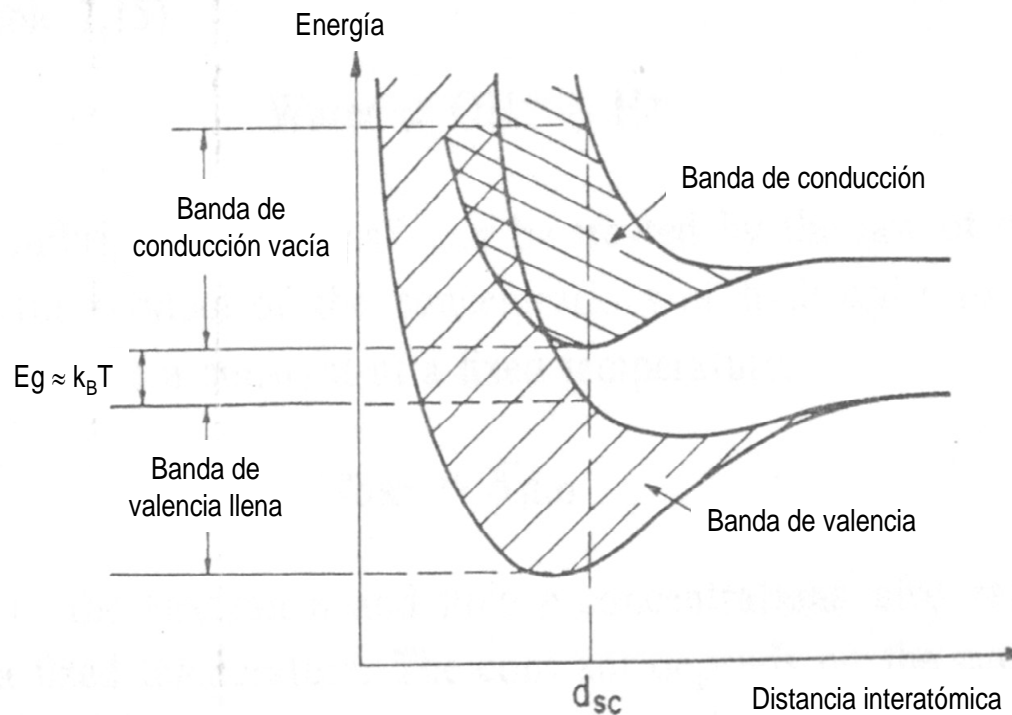


Figura 2. Traslape de bandas de energía posterior al desdoblamiento de los niveles de energía al reducirse la distancia interatómica [Luth, 1995].

En los materiales sólidos existen bandas de valencia (BV) y bandas de conducción (BC). Las energías de banda de interés son las máximas ocupadas, o de valencia, y las de mínimas desocupadas, o de conducción. La brecha energética entre estos dos puntos se conoce como Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ ), y determina las propiedades de los materiales [Smart y Moore 1995; Alonso y Finn, 1978].

### 1.3.1 Semiconductores Tipo n

Los semiconductores poseen una  $E_g$  en un rango de 1 a 3eV, por lo que mediante el suministro de una  $E_g$  propia de un material en cuestión, ya sea térmica o fotoquímicamente, los electrones de la BV se promueven a la BC [Bott, 1998; Alonso y Finn, 1978; Kittel, 1995].

Además de la excitación térmica o fotoquímica, un método para generar portadores de carga, ya sean electrones o huecos en un semiconductor es el dopado, el cual implica la adición de un elemento diferente en el semiconductor, como la introducción de una minoría de átomos del Grupo III (por ejemplo Al) o del Grupo V (por ejemplo P) en una red de átomos del Grupo IV (por ejemplo Si) [Smart y Moore, 1995]. La adición de Al en Si introduce niveles de energía vacíos o huecos ( $h^+$ ) en el material [Bott, 1998], mientras que la introducción de P en Si resulta en un exceso de electrones ( $e^-$ ) o niveles de energía ocupados en la brecha de banda, facilitando la promoción de éstos a la banda de conducción. Los materiales dopados que tienen un exceso de electrones se

denominan semiconductores tipo n y aquellos que tienen un exceso de huecos se conocen como semiconductores tipo p.

En un semiconductor tipo n, el exceso de portadores de carga negativos tienen valores energéticos más altos del que tendría un semiconductor intrínseco (sin dopar), por lo tanto, el nivel de Fermi ( $E_F$ ), definido como el nivel de máxima ocupación electrónica de un material a una temperatura de 0K [Lüth, 1995], se sitúa ligeramente por debajo de la banda de conducción ya que se introducen niveles ocupados, estableciéndose como un nivel de energía de donador, facilitando el salto de los electrones a la banda de conducción (Figura 3(a)). Los detalles respecto al proceso de dopado y el Nivel de Fermi en un semiconductor tipo n se detallan en el Apéndice A [Bott, 1998].

### 1.3.2 Propiedades Electroquímicas de los Materiales Semiconductores

Para describir el comportamiento de un semiconductor en contacto con un electrolito durante el estudio de reacciones electroquímicas se ha establecido una escala para convertir los potenciales redox a la escala del cero en el vacío del nivel de Fermi [Kittel, 1995], de manera similar que un potencial de celda está referido a un electrodo de referencia, el cual tiene un potencial constante frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

De esta forma, el valor correspondiente al par  $H^+/H_2$  con respecto al ENH, o sea sí mismo, es de 0 pero en la escala del vacío tiene un valor de  $-4.5\text{eV}$ . Como se desea establecer una condición de equilibrio, estos valores se igualan (0 y  $-4.5$ ) (Figura 3(b)) de tal manera que sea posible la expresión de energías de Fermi de pares redox con referencia en el vacío [Bott, 1998].

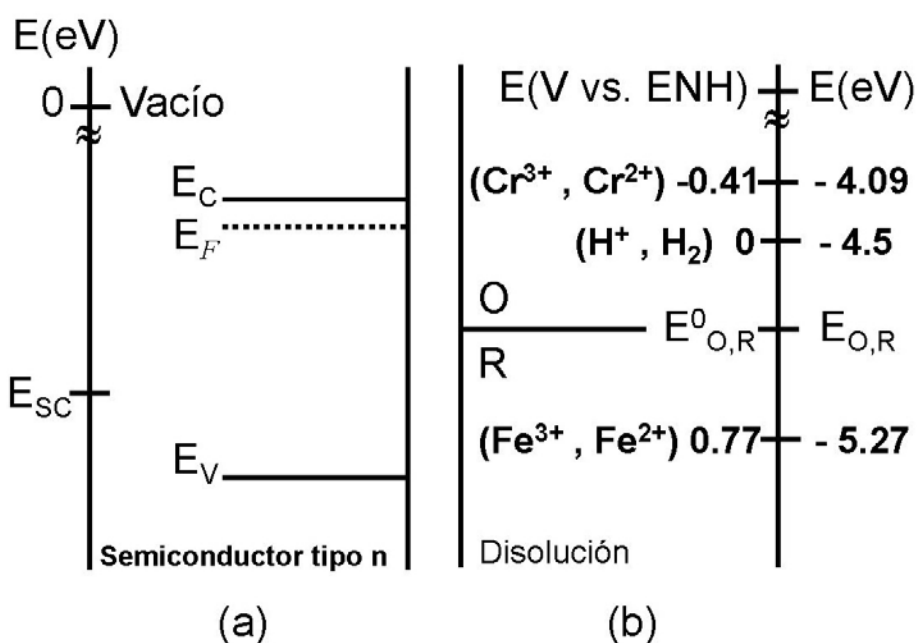


Figura 3. Ubicación del Nivel de Fermi ( $E_F$ ) en (a) un semiconductor tipo n y (b) su posición en la convención establecida para representar potenciales redox.

Por ejemplo, el potencial estándar de reducción del par  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$  tiene un valor de  $-0.41\text{V}$  vs. ENH, mientras que su valor del nivel de Fermi es de  $-4.09\text{eV}$  con respecto al vacío. De la misma manera, para el par  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  el potencial de reducción estándar es de  $0.77\text{V}$  vs. ENH y su energía de Fermi es de  $-5.27\text{eV}$  con respecto al vacío.



### 1.3.3 Contacto de una Superficie Semiconductora con una Disolución Electrolytica

En un semiconductor tipo n, usualmente la energía de Fermi ( $E_F$ ) es superior al potencial redox ( $E_{Redox}$ ) del par iónico en la disolución (Figura 4(a)). En el momento del contacto del semiconductor con el electrolito tendrá lugar un flujo de electrones, pasando de altos niveles de Fermi ( $E_F$ ) a bajos niveles de Fermi ( $E_{Redox}$ ) [Lüth, 1995].

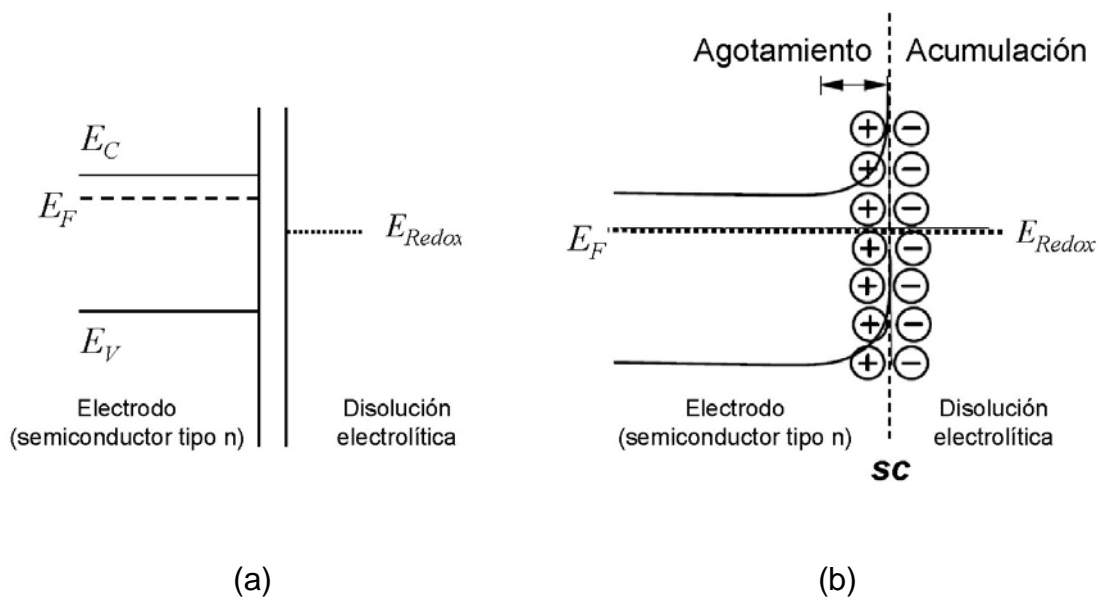


Figura 4. (a) Posición de los niveles de bandas de valencia ( $E_V$ ), nivel de banda de conducción ( $E_C$ ) y nivel de Fermi ( $E_F$ ) en un semiconductor tipo n con respecto al potencial redox ( $E_{Redox}$ ) de una disolución electrolítica. (b) Creación de una zona de agotamiento en la superficie del electrodo y una zona de acumulación de electrones en la frontera de la interfase semiconductor-electrolito (sc) [Bott, 1998].

Se crea entonces una región de empobrecimiento de portadores de carga negativos (electrones) y la acumulación de cargas positivas (Figura 4(b)) en la superficie semiconductor, además de una *región de carga espacial* (en inglés, *space charge region*, **sc**) ya que las cargas no están distribuidas en la superficie del material como ocurre en los metales, sino que tienen una distribución parecida a la de una capa difusa [Bard y Faulkner, 2001].

Una de las convenciones más importantes en electroquímica de semiconductores es que el punto de  $E_F$  original se mantiene fijo y por ende la posición relativa de energías de la BC ( $E_C$ ) y de la BV ( $E_V$ ), razón por la cual durante el flujo de electrones desde el semiconductor hacia la superficie hasta llegar al equilibrio ( $E_F = E_{Redox}$ ), el límite de la banda baja por el flujo espontáneo de electrones a la disolución y teniendo como referencia el punto original fijo, ésta presenta un doblamiento hacia arriba, por lo que los electrones no tienen forma de subir espontáneamente y los electrones en el interior del material no pueden subir para contrarrestar esa zona de empobrecimiento generada [Lüth, 1995, Bockris y Reddy, 1975].

#### 1.3.4 Respuesta de un Sistema Electrodo-Electrolito a la Aplicación de un Potencial

La aplicación de un potencial a un electrodo produce un cambio en su nivel de Fermi. Las fronteras de banda en el interior del electrodo (lejos de la región de carga espacial) presentan variaciones con en el momento de aplicar un

potencial ( $E_{apl}$ ), mientras que en la interfase las posiciones no se afectan. Entonces, al producir cambios en las energías de fronteras de banda desde el interior del semiconductor hasta la interfase habrá un doblamiento de bandas, el cual variará en magnitud y dirección en función del potencial aplicado ( $E_{apl}$ ).

Existe un potencial en el cual  $E_F = E_{Redox}$ , razón por la cual no hay transferencia de carga neta y por lo tanto no hay doblamiento de bandas (Figura 5(b)). Este potencial se denomina potencial de banda plana o  $E_{fb}$  (*fb* por su nombre correspondiente en inglés a *flatband potential*).

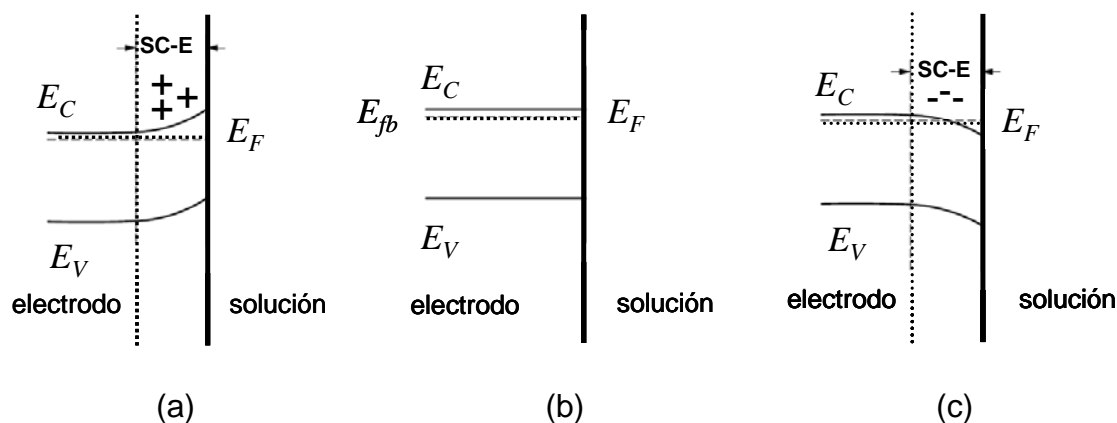


Figura 5. Efecto de las variaciones del potencial aplicado  $E_{apl}$  en un semiconductor tipo n. En (a)  $E_{apl} > E_{fb}$ , en (b)  $E_{apl} = E_{fb}$  y en (c)  $E_{apl} < E_{fb}$ . [Bott, 1998].

Si el potencial aplicado  $E_{apl} > E_{fb}$ , entonces se presenta un doblamiento de bandas hacia arriba, creando una región de empobrecimiento de portadores de carga (electrones) y por lo tanto el comportamiento del material se asemeja al

de un aislante, ya que no hay posibilidad de migración de los electrones desde el interior del material hacia las fronteras debido a que se encuentra en un nivel energético superior (Figura 5(a)).

Si por el contrario  $E_{apl} < E_{fb}$ , entonces se tiene un exceso de electrones en la superficie semiconductor y el doblamiento de bandas tendrá lugar hacia abajo [Bott, 1998], situación que facilita la migración de los electrones hacia la disolución electrolítica. Este comportamiento es entonces parecido al de un metal (Figura 5(c)).

### 1.3.5 El Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio(IV) ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor tipo n con tres polimorfos principales: anatasa, rutilo y bruquita. La anatasa es el polimorfo que se forma a bajas temperaturas (0 a  $\sim 600^\circ\text{C}$ ), que presenta actividad catalítica [Cotton, 1999] y posee un valor de  $E_g$  aproximado de 3.2eV [Pascual *et al.* 1978].

Al actuar casi como un aislante, se precisa la imposición de un sobrepotencial lo suficientemente negativo para una inyección suficiente de electrones que puedan promoverse hacia la banda de conducción, logrando una reacción de reducción de la especie electroquímicamente activa.

En condiciones de irradiación y bajo la imposición de un potencial anódico, las bandas se doblan hacia arriba, entonces el electrón podrá migrar al volumen del material y la carga hacia la interfase. Esta especie de alta energía (provista por la radiación) puede entonces extraer un electrón de la disolución, provocando una reacción de foto-oxidación. Por lo anterior, se dice que un semiconductor tipo n actúa como un cátodo en “oscuro” y como un foto-ánodo por las condiciones de radiación a las que se ha expuesto [Bott, 1998].

#### **1.4 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS SOBRE SUBSTRATOS INERTES MEDIANTE EL MÉTODO DE INMERSIÓN A VELOCIDAD CONTROLADA**

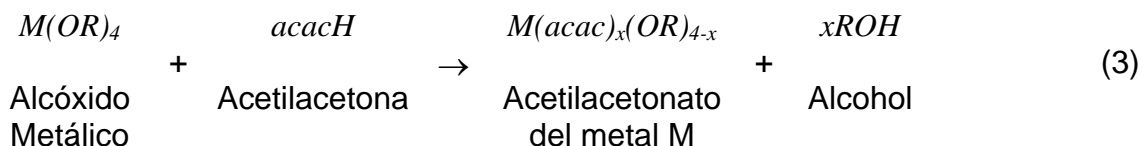
Las técnicas de depósito de películas delgadas se dividen en dos categorías principalmente: técnicas físicas y técnicas químicas. Sin embargo, las primeras requieren equipo muy sofisticado mientras que el crecimiento de películas delgadas con métodos químicos a condiciones estándar es muy útil por sus bajos costos de producción y facilidad de operación del método y la disponibilidad del equipo y capacidad de producción a escala industrial [Brinker y Scherer, 1990].

El método de depósito por inmersión a velocidad controlada o *dip coating* es una técnica de química suave tipo Sol-Gel para la preparación de sólidos que consiste en una polimerización inorgánica que produce un sólido altamente

entrecruzado a través de una policondensación hidrolítica [Brinker y Scherer,1990]. El proceso de inmersión a velocidad controlada representa una excelente opción para preparar sólidos con una distribución uniforme y homogénea de los constituyentes del metal [Brinker y Scherer, 1990] y una gran área de superficie [Bradzil, 1998; Moriguchi *et al.*, 1997] .

Los óxidos se forman a partir de un precursor, comúnmente alcóxidos metálicos, los cuales, se transforman en el material de interés al aplicarse un tratamiento térmico adecuado [Takahashi *et al.*, 2000]. Sin embargo, debido a su alta reactividad y su sensibilidad a la humedad, se utilizan agentes modificadores para aumentar su estabilidad, como por ejemplo las  $\beta$ -dicetonas [Ohya, 2003, Takahashi *et al.*, 2000].

La 2,4-pentanodiona, o acetilacetona (AcAcH o acacH), es un estabilizador comúnmente utilizado para estabilizar alcóxidos, tiene un punto de ebullición bajo y reacciona fácilmente éstos para producir los correspondientes complejos denominados acetilacetatos (ecuación 3), los cuales son muy estables químicamente [Ohya, 2003].



En este trabajo de investigación se utilizaron acetilacetonatos de titanio como precursor de las películas delgadas que conformaron el electrodo semiconductor de interés.

### **1.5 DEPÓSITO DE PARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE SUPERFICIES MEDIANTE EL MÉTODO DE DE DOBLE PULSO DE POTENCIAL**

Las técnicas de nanodepósito sobre la superficie de un material semiconductor han sido recientemente estudiadas debido a que la modificación de la superficie promueve una mejora substancial en las propiedades del semiconductor *per se* [Penner *et al.*, 2002, Beydoun *et al.*, 1999, Daniel y Astruc, 2004]. Uno de los factores más importantes de considerar es el control del tamaño de partícula que se desea depositar según la aplicación del material [Ueda *et al.*, 2002; Yae *et al.*, 2001], ya que bajo condiciones poco controladas sería posible obtener agregados e incluso llegar a la formación de películas sobre la superficie [Zoval *et al.*, 1996].

Particularmente, el depósito de partículas metálicas en el TiO<sub>2</sub> ocasiona modificaciones en sus propiedades catalíticas vía la interacción metal-superficie. Se han utilizado varios métodos para este fin, tal como la Microscopía de Tunelamiento [Claus y Hofmeister, 1999], el método de coprecipitación con ácido nítrico [Wolf *et al.*, 2004] y las técnicas de electrodeposición [Poroshkov y Gurin, 1995].

Las técnicas de electrodeposición han sido estudiadas extensivamente [Subramaniam *et al.*, 2001; Saber *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2004; Dolores-Perez *et al.*, 2004], ya que se consideran prometedoras por ser rápidas, selectivas, convencionales y fácilmente escalables. Específicamente, el método de doble pulso de potencial (DPP) ha sido recientemente propuesto y estudiado por diversos grupos de investigación [Plieth *et al.*, 1999; Sandmann *et al.*, 2000], específicamente el de Penner [Zoval *et al.*, 1996], quienes propusieron esta técnica y lograron depositar partículas metálicas de Ag, Au, Pt, Mo y Ni con un tamaño entre 2 y 50nm en superficies de grafito [Gorer *et al.*, 1998, Zoval *et al.*, 1998].

En este trabajo de investigación se realizó la modificación de superficies de TiO<sub>2</sub> soportadas en FTO con partículas metálicas de plata utilizando la técnica de DPP.

## 1.6 HIPÓTESIS

La naturaleza de la interacción electroquímica del CO<sub>2</sub> con una superficie de TiO<sub>2</sub> se describe por medio de un Modelo de Líneas de Transmisión para un electrodo poroso.



## 1.7 OBJETIVO GENERAL

Determinar mediante la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) los procesos fundamentales de transferencia de carga iónica en la interfase conformada por la superficie de un electrodo semiconductor poroso y un electrolito de soporte saturado con una especie electroactiva.

## 1.8 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diseñar, construir y evaluar una celda electroquímica adecuada para el estudio de interés.

Depositar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en sustratos de un vidrio conductor de  $\text{SnO}_2(\text{IV})$  dopado con F.

Modificar el electrodo con partículas metálicas de plata.

Caracterizar óptica (Espectroscopia ultravioleta-visible), estructural (Difracción de Rayos-X a Haz Rasante y Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X) y morfológicamente (Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión de Energía y Microscopía de Fuerza Atómica) los materiales obtenidos.

Aplicar la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en la celda electroquímica adecuada a condiciones ambiente de temperatura y presión.

Ajustar los resultados obtenidos a un circuito equivalente basado en el Modelo de Líneas de Transmisión (MLT).

Determinar los parámetros fundamentales en los procesos de transferencia de carga electrónica (transporte electrónico) y de carga iónica (transporte iónico) desde el material semiconductor hasta la especie electroquímicamente activa para cada uno de los sistemas estudiados, a diferentes valores de potencial interfacial.

Investigar el efecto de la modificación de la superficie del  $\text{TiO}_2$  con las partículas de plata sobre los parámetros fundamentales de transporte electrónico y iónico.

## **1.9 JUSTIFICACIÓN**

Como miembro del Tratado de Libre Comercio de América del Norte (TLCAN), así como de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), México ha sido sujeto de presiones para poner un límite a sus emisiones futuras de GEI o al crecimiento de las mismas. Sin embargo, México es evidentemente un país en desarrollo y no cuenta con todo el capital

necesario para realizar inversiones incrementales en las opciones de mitigación orientadas a reducir las emisiones de GEI anteriormente mencionadas, las cuales representan sólo un pequeño porcentaje de las opciones totales, por lo cual existe la oportunidad para México el considerar la generación de fuentes a partir de un GEI como es el CO<sub>2</sub> [Masera y Sheinbaum, 2006].

Las vías electroquímicas de conversión del CO<sub>2</sub> representan una de las vías más prometedoras debido a las condiciones de trabajo no contaminantes bajo las que es posible trabajar, así como la selectividad de los productos de reacción que es posible obtener.

En cuestión del suministro de energía para los procesos que sería posible establecer, la naturaleza ofrece una gran variedad de opciones, entre las cuales destacan aquellas que se derivan en forma directa (radiación) o indirecta (vientos, olas, corrientes de agua, biomasa) de la energía solar [Probst y Valladares, 1999]. El potencial energético teórico ofrecido por el Sol equivale a varios millares del consumo mundial de energía, por lo cual el reto del aprovechamiento directo o indirecto de la energía solar consiste sobre todo en el desarrollo de tecnologías económicamente rentables, como las celdas solares. Los ejemplos más reconocidos de celdas solares son las llamadas celdas tipo Grätzel, constituidas en parte por TiO<sub>2</sub> nanoporoso y policristalino [O'Reagan y Grätzel, 1991].

### **1.10 NOVEDAD CIENTÍFICA**

La novedad científica de este trabajo radica en la determinación de la interacción electroquímica del  $\text{CO}_2$  con la superficie de un cátodo semiconductor constituido por películas delgadas porosas de  $\text{TiO}_2$  así como con el cátodo modificado con partículas de plata metálica.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen las condiciones de preparación y caracterización utilizadas en el desarrollo del presente trabajo, así como las involucradas en los estudios electroquímicos de las reacciones de interés. El fundamento de las técnicas de caracterización utilizadas se detalla en el Apéndice B, mientras que en este capítulo sí se dedica una breve explicación de las técnicas electroquímicas utilizadas así como del Modelo de Líneas de Transmisión, con el fin de definir claramente los parámetros que se manejaron y el propósito particular del análisis.

#### 2.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub>/FTO Y SU MODIFICACIÓN CON PARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA

##### 2.1.1 Síntesis de Películas de TiO<sub>2</sub> en Sustratos de FTO

Las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> se depositaron sobre sustratos de vidrio con un recubrimiento transparente y conductor por el método de *dip-coating* o inmersión a velocidad controlada. El precursor utilizado fue el acetilacetonato

de titanio (TiAcAc), el cual se obtuvo a partir de n-butóxido de titanio (TNB) al 97% (w/w) en n-butanol y 2,4-pentanodiona (acetilacetona, acacH o AcAcH) marca *Sigma-Aldrich Chemical Company, Inc.*, y como solvente se utilizó n-butanol de *CTR Scientific* (ecuación 3, pp. 20). Los sustratos utilizados fueron placas de vidrio con un recubrimiento de óxido de estaño(IV) dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés correspondientes a *F-doped tin oxide*) marca *AFG Industries, Inc.*, modelo PV-TCO de 0.125mm de espesor.

Se preparó una disolución de acetilacetato de titanio en butanol con una concentración aproximada de Ti de 0.5M, de acuerdo a Tada y Tanaka (1997). Los sustratos se limpiaron con agua desionizada caliente marca *CTR Scientific* durante 10 minutos en un aparato de ultrasonido marca *Branson* modelo 1510.

Se depositaron capas de acetilacetato de titanio en los sustratos en atmósfera de aire a una velocidad de inmersión y elevación constante de 3cm/min. Posteriormente, las muestras se trataron térmicamente a una temperatura constante de 500°C durante 30 minutos en una mufla marca *Thermolyne 2500*. Las muestras se retiraron calientes de la mufla y se colocaron dentro de un desecador hasta su enfriamiento completo.

### 2.1.2 Modificación de los Electrodo de Trabajo Mediante Depósitos de Plata

Se depositaron partículas metálicas de plata mediante la técnica de doble pulso de potencial [Plieth *et al.*, 1999; Sandmann *et al.*, 2000] utilizando una

disolución 1mM de  $\text{AgNO}_3$  (*CTR Scientific*) en un electrolito soporte de  $\text{KNO}_3$  (*CTR Scientific*) 0.1M. A partir de voltamperogramas cíclicos se determinaron los parámetros y condiciones óptimas para la obtención de los depósitos de plata por esta técnica. Éstos se describen de forma extensa en el Capítulo 3, Resultados y Discusión.

## 2.2 ESTUDIO DE LA ELECTROREDUCCIÓN DEL $\text{CO}_2$ EN MEDIOS ACUOSOS SOBRE UNA SUPERFICIE SEMICONDUCTORA

### 2.2.1 Reproducción del Experimento de Monnier

Como parte preliminar de la investigación, se reprodujo el experimento de Monnier y col. (1980) utilizando los materiales preparados en el laboratorio. Se seleccionó un sistema electroquímico (SEQ) de tres electrodos, utilizando el  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  como electrodos de trabajo ( $E_W$ ), un electrodo de  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  (*BAS*) como electrodo de referencia ( $E_{\text{REF}}$ ) y un alambre de platino (*Alfa Aesar*, pureza 99.99%) como contraelectrodo o electrodo auxiliar ( $E_{\text{AUX}}$ ). Como solvente se utilizó agua desionizada (*CTR Scientific*) y como electrolito soporte una disolución de  $\text{KCl}$  0.5 M (*CTR Scientific*).

También se investigó el efecto del pH en la disolución [Tinnemans y col., 1983]. Se agregaron al electrolito soporte proporciones 0.1M/0.1M de acetato de sodio (*CTR Scientific*)-ácido acético glacial (*CTR Scientific*). Se utilizó nitrógeno (*Infra*, S.A. de C.V, grado *HPLC*) para remover trazas de oxígeno en

el electrolito soporte así como CO<sub>2</sub> COLEMAN (Infra, S.A. de C.V., pureza 99.99%) como especie electroactiva.

Como parte central de la reproducción del trabajo realizado por Monnier *et al.* (1980) así como para reproducir el efecto de soluciones amortiguadoras [Tinnemans *et al.*, 1983], se realizaron estudios de Voltamperometría Cíclica (VC) a una velocidad de barrido ( $v_B$ ) de 100mV/s desde el potencial a corriente nula ( $E_{i=0}$ ) hasta -0.9V vs. Ag|AgCl. Se estudió cada uno de los sistemas bajo cuatro ambientes: KCl 0.5M en una atmósfera de N<sub>2</sub>(g), KCl 0.5M con disolución amortiguadora de acetatos bajo atmósfera de N<sub>2</sub>(g), KCl 0.5M saturado de CO<sub>2</sub>(g) y KCl 0.5M con disolución amortiguadora de acetatos, saturado de CO<sub>2</sub>(g). Cabe mencionar que esta reacción de reducción se realizó primeramente con un E<sub>W</sub> de Pt(s) para efectos de la reproducción del estudio realizado por Monnier *et al.* (1980) y validación de las condiciones experimentales actuales y posteriormente con el E<sub>W</sub> de TiO<sub>2</sub>/FTO.

### 2.2.2 Estudio del Sistema Electroquímico Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Como parte central de esta investigación se realizó un estudio de EIS de dos sistemas electroquímicos: el primero conformado por E<sub>W</sub>: TiO<sub>2</sub>/FTO, E<sub>REF</sub>: Ag|AgCl y E<sub>AUX</sub>: Pt(s). El segundo SEQ consistió del cátodo modificado (E<sub>W</sub>=nAg-TiO<sub>2</sub>/FTO), E<sub>REF</sub>: Ag|AgCl y E<sub>AUX</sub>: Pt(s). Como electrolito soporte se eligió una disolución 0.5M de KCl, la cual se saturó de N<sub>2</sub> (g) para remover



trazas de oxígeno y utilizar los resultados obtenidos como referencia o blanco. Posteriormente, se burbujeó la disolución con CO<sub>2</sub> (g) durante 8h.

Para todos los barridos en EIS, se aplicó una señal de voltaje sinusoidal ( $E_{CA}$ ) de 5mV, en un rango de frecuencias de 0.05Hz a 100kHz. Se seleccionaron voltajes interfaciales ( $E_{CD}$ ) desde 0 hasta -1.2V vs. Ag|AgCl [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002]. Los datos obtenidos se analizaron con el programa *ZSimpWin 3.21* de *EChem Software* para su ajuste a un circuito equivalente adecuado con base en el concepto de Líneas de Transmisión (LT) a partir del cual se desarrolló un modelo matemático, el cual fue propuesto inicialmente por de Levie [de Levie, 1963; de Levie, 1964 y de Levie, 1965] y aplicado experimentalmente por otros grupos de investigación, como el de Juan Bisquert [Bisquert *et al.*, 2000; Fabregat-Santiago *et al.*, 2002; Pitarch *et al.*, 2004].

## **2.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR CERÁMICO TiAcAc**

### **2.3.1 Caracterización del Precursor Cerámico**

Como primer paso, fue necesaria la verificación de la formación del precursor cerámico acetilacetonato de titanio, el cual se caracterizó en disolución de n-butanol como se explicó en la parte experimental.

El precursor se caracterizó con Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR, en inglés correspondientes a *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) y por Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (DTA-TG, en inglés *Differential Thermal Analysis-Thermogravimetry*). Estas técnicas se explican con más detalle en el Apéndice B.

#### 2.3.1.1. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier.

La identificación de las bandas de absorción características de un complejo organometálico bidentado como el acetilacetonato de titanio sintetizado se realizó en un equipo *Perkin-Elmer FTIR Spectrometer Paragon 1000 PC™* en un intervalo de 400 a 1400cm<sup>-1</sup>.

#### 2.3.1.2. Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico.

La disolución del precursor organometálico se dejó evaporar a temperatura ambiente para realizar el análisis de Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (DTA-TG) utilizando un equipo *TA Instruments Thermogravimetric Analyzer 2960™*. Los polvos remanentes se montaron en un crisol de platino y el análisis se realizó en un rango de temperatura desde 25°C hasta 600°C en un ambiente de aire extra-seco.

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES TiO<sub>2</sub>/FTO/VIDRIO Y Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO/VIDRIO

La gran variedad de aplicaciones que se le ha dado a las películas delgadas ha dado lugar al desarrollo de técnicas de caracterización para la determinación de sus propiedades. En algunos casos se ha optado por adaptar las técnicas existentes para la caracterización de materiales en bulto, como por ejemplo la Difracción de Rayos-X y microscopía y pruebas mecánicas, mientras que en otros se han explotado fenómenos físicos conocidos que en los cuales se fundamentan las técnicas espectroscópicas y espectrométricas de análisis.

La caracterización de los materiales sintetizados fue óptica mediante Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis), estructural mediante Difracción de Rayos-X de Haz Rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés correspondientes a *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS, en inglés, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), así como morfológica mediante el uso de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) con dispositivo de análisis elemental por Espectroscopia de Dispersión de Energías (EDS, en inglés, *Energy Dispersive Spectroscopy*) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, en inglés *Atomic Force Microscopy*).

#### 2.4.1 Caracterización Óptica de Películas Delgadas por Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

La caracterización óptica preliminar de los materiales utilizados consistió en la evaluación de parámetros como el índice de refracción de la película ( $n_f$ ), espesor de película ( $d$ ) y la fracción de sólido ( $v_F$ ) en la película. Para la obtención de estos resultados sin interferencia de otro material, se realizaron depósitos de películas delgadas  $\text{TiO}_2$  en sustratos de vidrio sódico cálcico marca Corning No. 2947 [Cueto *et al.*, 2005]. La caracterización óptica se describe con detalle en el Capítulo 3, Resultados y Discusión. El análisis se realizó a temperatura ambiente con un espectrofotómetro UV-Vis marca *Perkin Elmer* modelo *Lambda 12*. Como blanco se utilizó el aire, debido a que en los cálculos de los parámetros se toma en cuenta su índice de refracción ( $n_0$ ).

#### 2.4.2 Métodos de Caracterización Estructural

##### 2.4.2.1. Difracción de Rayos-X de Haz Rasante.

Los patrones de GIXRD se obtuvieron con un difractómetro Siemens D-5000 usando radiación monocromada de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) y  $\text{LiF}$ . EL tiempo de paso fue de 3s y el tamaño de paso de  $0.02^\circ$  a un voltaje de 40kV y una corriente aplicada de 30mA en el rango  $2\theta$  de  $2-70^\circ$ . Las fases cristalinas se

identificaron con las tarjetas del *Joint Committee on Powder Diffraction Standard 2000 (JCPDS)-ICDD*.

#### 2.4.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.

Los materiales preparados se analizaron con un sistema *Riber LDM-32* con dispositivos XPS y AES, equipada con un analizador de energía electrónica *MAC3C* y una fuente de Rayos-X de ánodo dual *CAMECA*. Se excitó la muestra con un haz monocromado de  $AlK\alpha$ . La presión fue de  $2 \times 10^{-10}$  Torr y se tomaron las mediciones con una resolución de 1.5eV.

#### 2.4.3 Métodos de Caracterización Morfológica

##### 2.4.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

Las superficie de los electrodos se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido de electrones secundarios. Las muestras se prepararon con recubrimientos de oro. En este trabajo de investigación el análisis de estas muestras por esta técnica se realizaron con un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL JSM-300* equipado con un detector de Rayos-X de *KEVEX* para análisis elemental por Espectroscopia de Dispersión de Energías (EDS).

#### 2.4.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica.

Los materiales preparados se analizaron con un equipo *AFM Nanoscope III Multimode*, de *Veeco, Inc.* La punta para el modo de contacto fue de nitruro de silicio (SiN) modelo NP-20 y para el modo de no contacto o “*tapping*” se utilizó una punta de SiN modelo RTESP, ambas marca Veeco.

### 2.5 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

La electroquímica es la rama de la química que concierne a la interrelación de efectos eléctricos y químicos. Una gran parte de este campo trata del estudio de los cambios químicos que ocurren por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica debido a reacciones químicas [Bard y Faulkner, 2001]. Las mediciones electroquímicas resultan de utilidad cuando se desea estudiar un par redox de interés y su respuesta a diferentes condiciones de imposición de potencial constante (potenciostáticas), corriente constante (galvanostáticas), así como los efectos de la naturaleza del conductor electrónico y electrolito en un determinado sistema electroquímico.

Los métodos de paso de potencial y de barrido de potencial así como el Análisis de Respuesta a Frecuencias también conocido como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) son métodos muy utilizados para describir electroquímicamente un sistema de interés. En este trabajo de investigación,

todas las mediciones electroquímicas se realizaron con un Potenciostato/Galvanostato de *Gamry Instruments* modelo *PCI-450* con software de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica *EIS-300 Electrochemical Impedance Spectroscopy Software V4.21* y software de mediciones *PHE200 Physical Electrochemistry Software V4.0*

### 2.5.1 Voltamperometría Cíclica

La Voltamperometría Cíclica (VC) es un método de barrido de potencial que consiste en la imposición de un potencial con forma de onda triangular y de forma lineal con respecto al tiempo al electrodo de trabajo, con la medición simultánea de corriente. Dicho potencial se aplica a la celda electroquímica a través de un potenciostato, primeramente en una dirección (F) y en un determinado momento se invierte (B). El programa de aplicación de potencial puede repetirse varias veces, o ciclos ( $C_1$  y  $C_2$ ), los cuales tienen la misma duración (Figura 6). Las velocidades de barrido ( $v_B$ ) utilizadas oscilan entre 0.04 y 4000 V/s. La aplicación de esta técnica genera curvas de corriente ( $i$ ) – potencial ( $E$ ), de las cuales se obtiene información del sistema electroquímico en cuestión, como la presencia de pares redox presentes [Blanco, 2003].

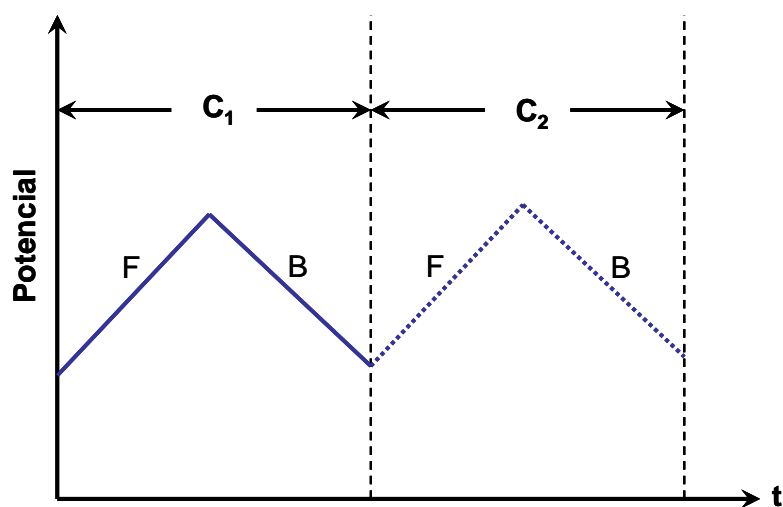


Figura 6. Representación esquemática de la forma triangular de un potencial impuesto a un electrodo en función del tiempo.

La curva  $i-E$  da información acerca del control por difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo, y se manifiesta por la aparición de picos de corriente. En la Figura 7 se ilustra un voltamperograma cíclico para dos ciclos de un par redox reversible.

En un estudio de voltamperometría cíclica, se realiza una programación del potencióstato con las condiciones deseadas, tales como límites de potencial, límites de corriente y velocidad de barrido. Se comienza desde el potencial de circuito abierto o potencial de reposo ( $E_{i=0}$ ) barriendo en una dirección, donde se esperan los picos de corriente ya mencionados, a los cuales se asigna el nombre de corriente de pico ( $i_p$ ).



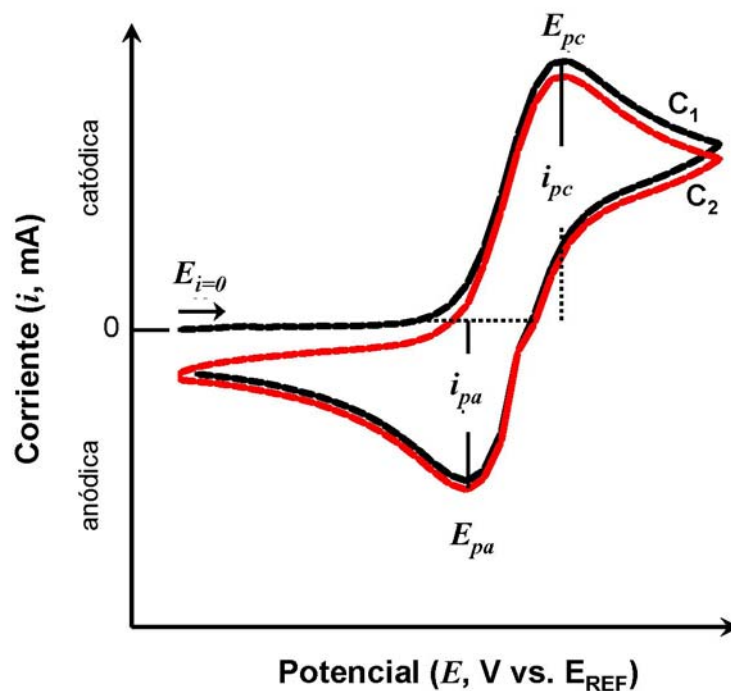


Figura 7. Representación de un voltamperograma cíclico correspondiente a un par redox cuasi reversible o idealmente reversible.

Las corrientes de pico catódico ( $i_{pc}$ ) o anódico ( $i_{pa}$ ) se asocian a potenciales de pico catódicos ( $E_{pc}$ ) o anódicos ( $E_{pa}$ ) respectivamente, dependiendo de la naturaleza del proceso electroquímico que se ha llevado a cabo [Blanco, 2003; Bard y Faulkner, 2001].

### 2.5.2 Técnica de Doble Pulso de Potencial

La técnica de Doble Pulso de Potencial (DPP), presentada por Scheludko y Todorova (1952), se caracteriza por aplicar pulsos de potencial  $E_1$  y  $E_2$  durante periodos correspondientes  $t_1$  y  $t_2$  (Figura 8). Esta técnica surgió por el creciente

interés de lograr depósitos sobre superficies para un mejoramiento de las propiedades del material bajo estudio.

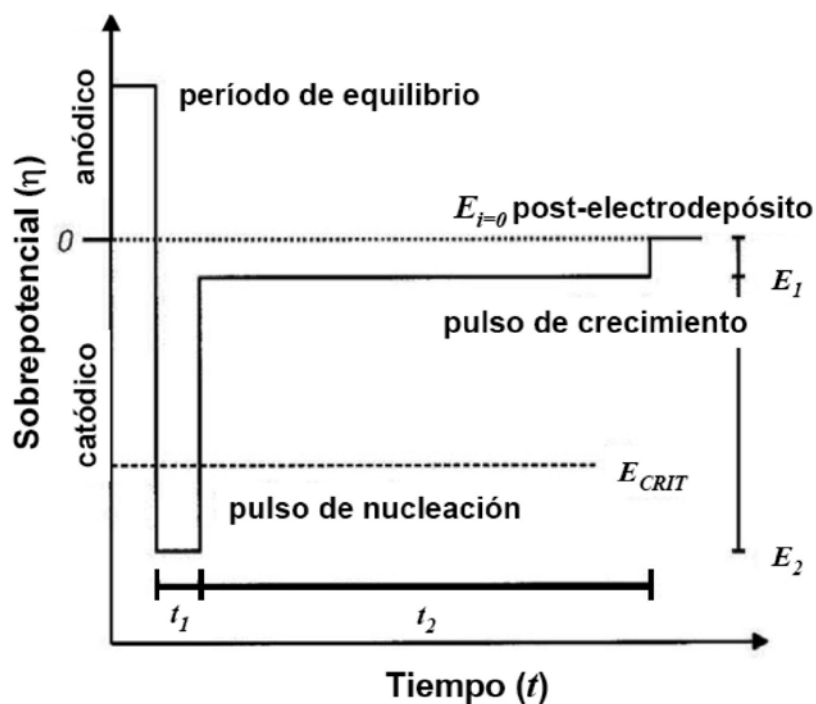


Figura 8. Representación esquemática de la técnica de Doble Pulso de Potencial [Ueda *et al.*, 2002].

En DPP se pretende desacoplar los procesos de nucleación (formación del núcleos en la superficie de interés), inducida por la imposición del pulso  $E_1$ , así como el crecimiento (de los núcleos formados), que tiene lugar con la aplicación de  $E_2$ . Este desacoplamiento es esencial debido a que sin el control adecuado la distribución del tamaño de partícula es muy grande y existen limitantes como la formación de agregados e incluso películas delgadas sobre la superficie de interés.

Primeramente, es necesario proveer de energía en forma electroquímica a un sistema desordenado (por ejemplo un electrolito soporte con su especie electroactiva en disolución) para inducir un arreglo de corto alcance. Esta energía, provista por la imposición de un sobrepotencial negativo en el electrodo de trabajo ( $E_J$ ), debe ser lo suficientemente grande para que la superficie del sustrato contribuya a los núcleos que se han formado y se evite su redisolución en el electrolito. Sin embargo, el período de aplicación ( $t_I$ ) debe ser del orden de milisegundos, para evitar la formación excesiva de núcleos, que eventualmente coalescen y forman una película delgada.

Existen tres parámetros importantes que deben determinarse en el sistema bajo estudio: el denominado potencial crítico ( $E_{CRIT}$ ), necesario para iniciar la reacción catódica y se puedan formar los núcleos, el potencial a corriente nula o a circuito abierto ( $E_{i=0}$ ) y el potencial de reducción del metal a depositar [Ueda *et al.*, 2002; Yae *et al.*, 2001; Plieth *et al.*, 1999]. Para la determinación de estos potenciales, es necesario realizar una Voltamperometría Cíclica del sistema a diferentes  $v_B$ . En la Figura 9 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido en uno de los trabajos realizados por Sandmann *et al.*, (2000) al realizar depósitos de partículas de plata.

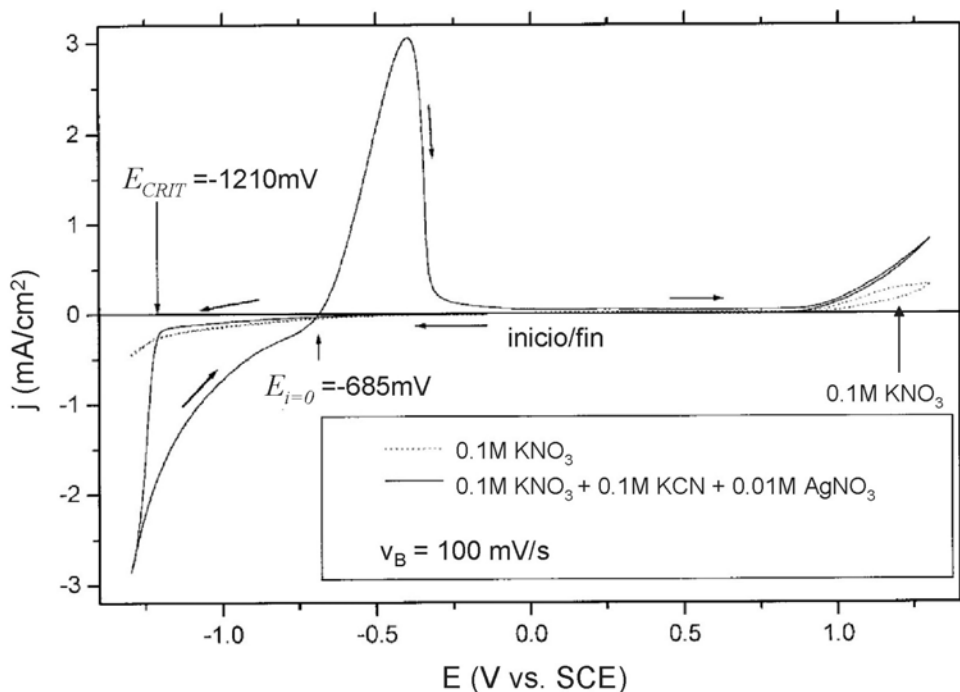


Figura 9. Voltamperometría cíclica realizada en el experimento de G. Sandmann [Sandmann, 2000].

El primer pulso que se aplica ( $E_1$ ) debe ser más negativo que  $E_{CRIT}$  para asegurar la reducción de la especie iónica del metal, y el segundo pulso ( $E_2$ ) debe estar entre  $E_{i=0}$  y  $E_1$ , para promover solamente el crecimiento controlado de los núcleos, por lo cual el periodo  $t_2$  debe oscilar entre los 30 y 150s.

Para el depósito de partículas sobre dióxido de titanio, se determinaron los potenciales y tiempos  $E_1$ ,  $t_1$ ,  $E_2$  y  $t_2$ , a partir de los potenciales  $E_{CRIT}$  y  $E_{i=0}$ , con ayuda de un voltamperograma cíclico del sistema.

### 2.5.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica de estado no estacionario, sin embargo, requiere realizarse bajo condiciones de estado estacionario, en el cual todos los parámetros eléctricos de un sistema puedan determinarse en un solo experimento.

Esta técnica puede utilizarse para determinar parámetros interfaciales (velocidades de reacción, constantes de reacción, valores de capacitancia y almacenamiento de carga, coeficientes de difusión, constantes de adsorción y mecanismos de reacción), parámetros propios de la estructura interna del material (denominados “de bulto”) tales como la conductividad, constante dieléctrica, movilidades de carga, rapidez de generación y recombinación en el bulto del material; así como parámetros característicos a la superficie del material (espesor de película y presencia de poros y fracturas). La técnica puede aplicarse efectivamente a cualquier tipo de material (conductor, aislante, semiconductor, medios de transporte de iones).

### 2.5.3.1. Teoría de circuitos de corriente alterna.

La resistencia eléctrica se define como la habilidad de un elemento en un circuito eléctrico de resistir el paso de corriente. La Ley de Ohm define la resistencia ( $R$ ) como (ecuación 4) [Bard y Faulkner, 2001]:

$$R \equiv \frac{E}{I} \quad (4)$$

donde  $E$  representa el potencial eléctrico e  $I$  la corriente.

Sin embargo, el uso de esta relación se limita únicamente a un circuito de un solo elemento, es decir, un resistor ideal que sigue la Ley de Ohm en todos los rangos de corriente y a un potencial constante (caso de corriente directa CD o DC por sus siglas en inglés correspondientes a *direct current*).

Si se considera una señal de potencial alterno tal como

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (5)$$

donde  $E_t$  es el potencial en un tiempo  $t$ ,  $E_0$  es la amplitud de la señal y  $\omega$  la frecuencia.

La corriente resultante  $I_t$ , en fase con  $E_t$ , será entonces [Bard y Faulkner, 2001]

$$I_t = \left( \frac{E_0}{R} \right) \text{sen}(\omega t) \quad (6)$$

En el caso de un circuito que contiene un elemento capacitivo  $C$ , existe un flujo de corriente solamente cuando hay cambios en el potencial (ecuaciones 7, 8 y 9). En este caso,  $E$  e  $I$  oscilan con la misma frecuencia pero están desfasadas por  $\phi=90^\circ$  [Bard y Faulkner, 2001]:

$$i = C \frac{dE}{dt} \quad (7)$$

$$i = C \frac{d(E \text{ sen}(\omega t))}{dt} = C\omega E \cos(\omega t) \quad (8)$$

$$i = \omega CE \text{ sen}(\omega t + \pi/2) \quad (9)$$

### 2.5.3.2. Introducción del concepto de impedancia.

En el mundo real, los elementos en un circuito exhiben un comportamiento muchísimo más complejo que solamente una resistencia o un capacitor, por lo cual el concepto inicial de resistencia carece de valor práctico, por lo cual se introduce el concepto de impedancia ( $Z$ ).

La impedancia se define como una medida de un circuito de resistir el paso de corriente pero que es dependiente de la frecuencia aplicada [Bard y Faulkner, 2001; Vladikova, 2004].

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica consiste en perturbar un sistema electroquímico con una señal que puede ser un pequeño potencial o una corriente, generalmente de tipo sinusoidal, para obtener una respuesta de corriente o potencial respectivamente. La impedancia electroquímica se mide normalmente utilizando una señal pequeña de excitación (2-10mV) de tal manera que asegure una respuesta de tipo pseudo-lineal, de tal suerte que se puede trabajar bajo la suposición de un régimen que obedezca a la Ley de Ohm [Bard y Faulkner, 2001].

En un sistema lineal o pseudo-lineal la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal será una corriente también sinusoidal con la misma frecuencia pero presentando un ángulo de desfase  $\phi$  debido a la presencia del elemento capacitivo, el cual causa un retardo en el flujo de corriente (Figura 10) [Bard y Faulkner, 2001].



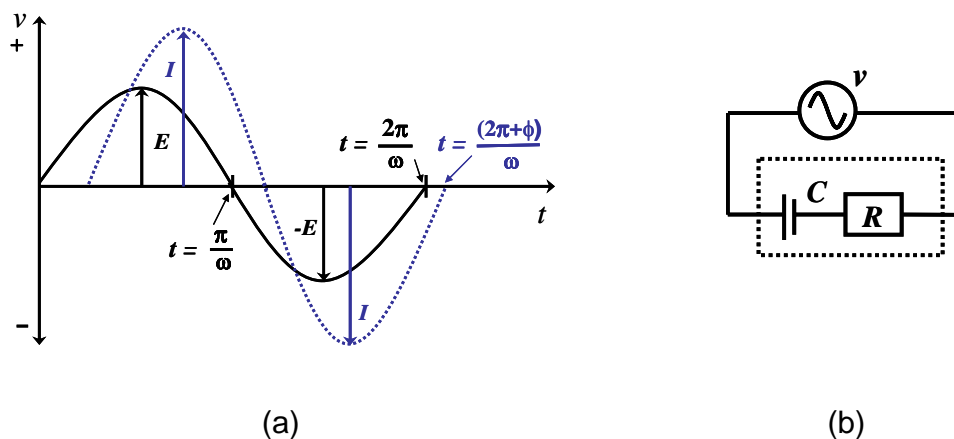


Figura 10. (a) Representación de una onda sinusoidal de potencial  $E$  impuesto a un circuito con un componente resistivo y uno capacitivo y su respuesta de corriente con un desfase  $\phi$ . (b) Representación gráfica del circuito eléctrico equivalente correspondiente.

En un sistema lineal, la señal de respuesta,  $I_t$  se encuentra fuera de fase ( $\phi$ ) con  $E_t$  y también tiene una amplitud diferente,  $I_0$ :

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (10)$$

Una expresión análoga a la Ley de Ohm permite calcular la impedancia  $Z$  de un sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (11)$$

Por lo tanto, la impedancia se expresa en términos de una magnitud  $Z_0$  y un ángulo de fase  $\phi$  (ecuación 11) [Bard y Faulkner, 2001].

Entonces, para una resistencia la impedancia  $Z(\omega)=R$  y para un capacitor  $Z(\omega)=1/j\omega C$ , donde  $j$  representa un desfase de  $90^\circ$ , característico de la presencia de un elemento capacitivo ( $C$ ) en un circuito (ecuaciones 7-9, pp. 45).

Usando la relación de Euler que expresa que

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \operatorname{sen} \phi \quad (12)$$

es posible expresar la impedancia como una función compleja.

El potencial descrito será entonces [Bard y Faulkner, 2001]

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (13)$$

y la respuesta de corriente como:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (14)$$

Entonces, la impedancia se representa como un número complejo

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \operatorname{sen} \phi) \quad (15)$$

### 2.5.3.3. Obtención del valor de impedancia en un sistema electroquímico.

La expresión en la ecuación (15) contiene una parte real ( $Z_{real} = |Z_0|\cos(\phi)$ ) y una imaginaria ( $Z_{imag} = |Z_0|\sin(\phi)$ ). Si se graficara la parte real (**Re**) en el eje-x y la imaginaria (**Im**) en el eje-y, se obtiene un gráfico en donde la impedancia total puede representarse como un vector de magnitud  $|Z|$  (módulo de impedancia) y un ángulo  $\phi$  con respecto a la horizontal (Figura 11(a)). En esta Figura, la impedancia  $Z$  en función de la frecuencia se expresa como [Vladikova, 2004].

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (16)$$

$$Z(\omega) = R - j\omega C \quad (17)$$

Cabe mencionar que en la Figura 11(a) el eje-y positivo se toma hacia abajo (tercero y cuarto cuadrante) y viceversa, de tal suerte que resultados de  $Z_{real}$  y  $Z_{imag}$  se obtienen en el primer cuadrante de un gráfico de este tipo (ver transformación de ecuación (16) a (17) [Bard y Faulkner, 2001; Vladikova, 2004]. La variación de la impedancia con la frecuencia se puede mostrar en diferentes formas: en un gráfico de Nyquist donde se muestra el valor de  $Z_{real}$  y  $Z_{imag}$  a diferentes valores de frecuencia (Figura 11(b)), mientras que en un gráfico de Bode se presentan el logaritmo del módulo de impedancia  $|Z|$  (Figura 11(d)) o el ángulo de fase vs. el logaritmo de la frecuencia (Figura 11(c)) [Bard y Faulkner, 2001].

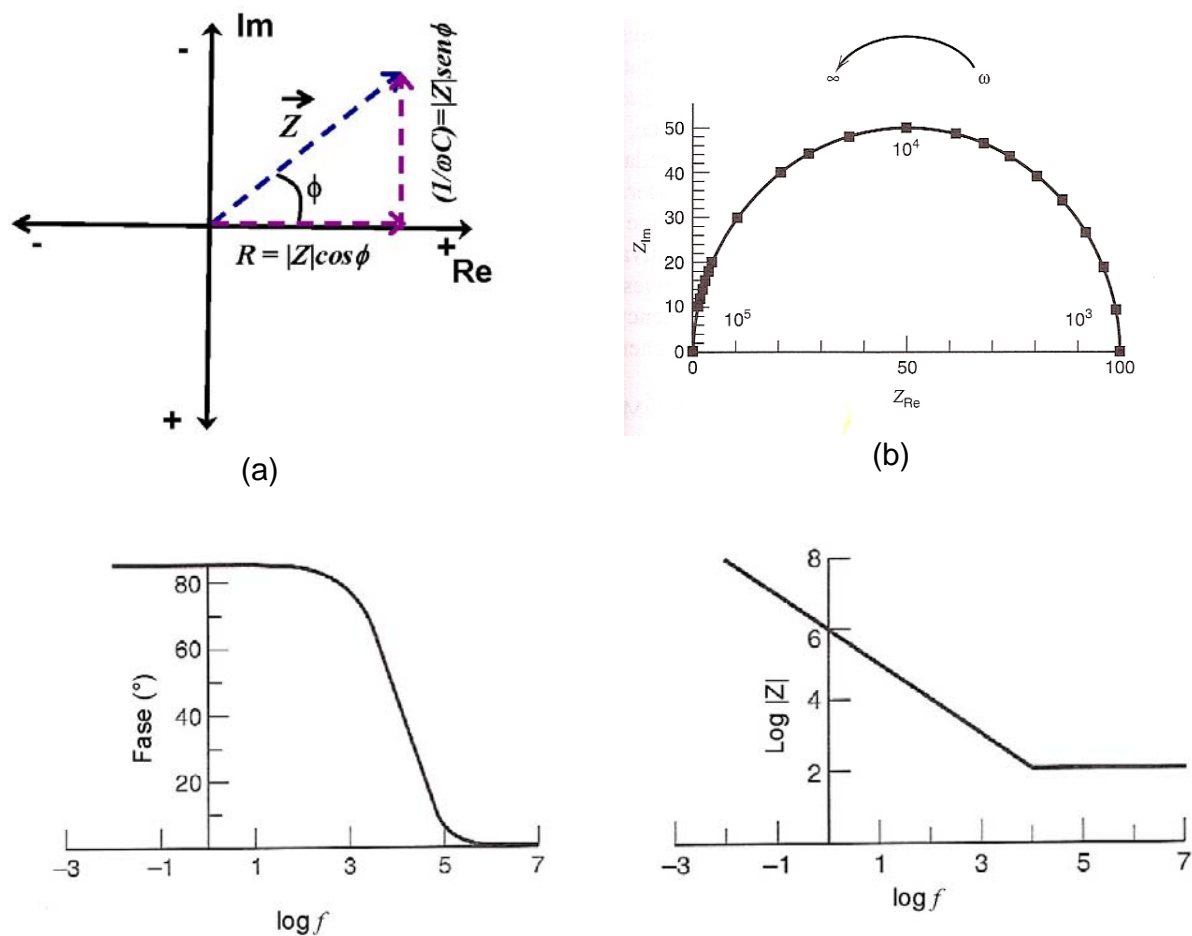


Figura 11. (a) Representación de la impedancia  $Z$  como un número complejo en el plano cartesiano (b) Gráfico de Nyquist para un circuito RC. Gráficos de Bode (c) Bode-fase y (d)  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  para un circuito RC [Bard y Faulkner, 2001].

A medida de que un circuito equivalente se hace más complejo, el análisis puede hacerse combinando impedancias de acuerdo a reglas análogas a las de las resistencias. Para impedancias en serie, la impedancia total será la suma de los valores de impedancia individuales, mientras que para impedancias en paralelo, el inverso de la impedancia total es la suma de los recíprocos de las impedancias individuales [Bard y Faulkner, 2001].

#### 2.5.3.4. El circuito equivalente en una celda

Una celda electroquímica simple puede considerarse una impedancia frente a una señal de excitación sinusoidal, por lo que es necesario representar su desempeño mediante un *circuito equivalente* de resistores y capacitores que pasan corriente con la misma amplitud que la celda bajo condiciones reales [Bard y Faulkner, 2001].

Un circuito comúnmente utilizado es el *circuito equivalente de Randles* (Figura 12) que es un modelo para un proceso electroquímico sencillo. Deben introducirse los elementos en paralelo  $C_d$  y  $Z_f$  debido a que la corriente total a través de la superficie del electrodo de trabajo es la suma de diferentes contribuciones: del proceso faradaico  $i_f$  así como de la polarización de la doble capa  $i_c$ . La polarización de la doble capa es puramente una capacitancia por lo que puede expresarse solamente por  $C_d$  mientras que el proceso faradaico no puede representarse usando combinaciones lineales simples de resistencia y capacitancia independientes de la frecuencia, por lo que en este circuito se considera una impedancia general  $Z_f$ . También debe considerarse que toda la corriente pasa a través de una resistencia debida a la solución electrolítica, por lo que un elemento  $R\Omega$  debe insertarse en serie para representar este efecto en el circuito equivalente.

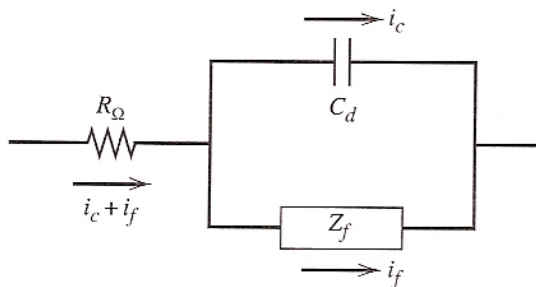


Figura 12. Circuito equivalente de Randles para describir el comportamiento de una celda electroquímica [Bard y Faulkner, 2001].

A medida de que el proceso electroquímico se hace más complejo, se debe buscar un circuito equivalente que modele la situación real de la mejor forma posible ya que éstos no son únicos y funcionan para todos los sistemas electroquímicos [Bard y Faulkner, 2001].

## 2.6 MODELOS DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN PARA ELECTRODOS POROSOS

En un electrodo poroso se llevan a cabo procesos electrónicos que es necesario estudiar para la comprensión de un sistema electroquímico con un cátodo semiconductor. Tres de los procesos más importantes son: (1) la presencia de trampas electrónicas (o estados superficiales) localizadas entre las bandas de valencia y conducción, (2) la transferencia de carga entre la superficie conductora (FTO) y el electrolito soporte, y (3) la estructura porosa del material, la cual crea elementos capacitivos propios de la interfase semiconductor-electrolito soporte, la cual debe modelarse con los llamados

elementos de fase constante (*CPE*, por sus siglas en inglés correspondientes a *Constant Phase Element*) [Bisquert *et al.*, 2000].

Estos procesos pueden desacoplarse y estudiarse de forma aislada mediante la técnica de EIS previamente descrita en la sección 2.5.3. En los casos de electrodos porosos es conveniente utilizar el modelo de impedancia del circuito equivalente basado en el Modelo de Líneas de Transmisión (MLT) establecido matemáticamente por de Levie [de Levie, 1963; de Levie, 1964; de Levie, 1965]. En el Apéndice C se describen de forma más extensa el fundamento de las Líneas de Transmisión, así como una breve explicación de las consideraciones hechas por de Levie.

Como parte introductoria, es conveniente considerar el caso de un electrodo homogéneo y plano, con la finalidad de contrastarlo con un electrodo poroso y las suposiciones que deben realizarse para este último (Figura 13(a)). El circuito equivalente que modela la impedancia es una conexión en serie de elementos:  $Z_{bulto}$ , correspondiente a la impedancia dentro del material;  $Z_{if}$ , correspondiente a la interfase sólido-líquido (electrodo-electrolito) y finalmente una resistencia  $R_s$ , indicando la resistencia de la disolución electrolítica así como de los contactos metálicos [Bisquert *et al.*, 2000].

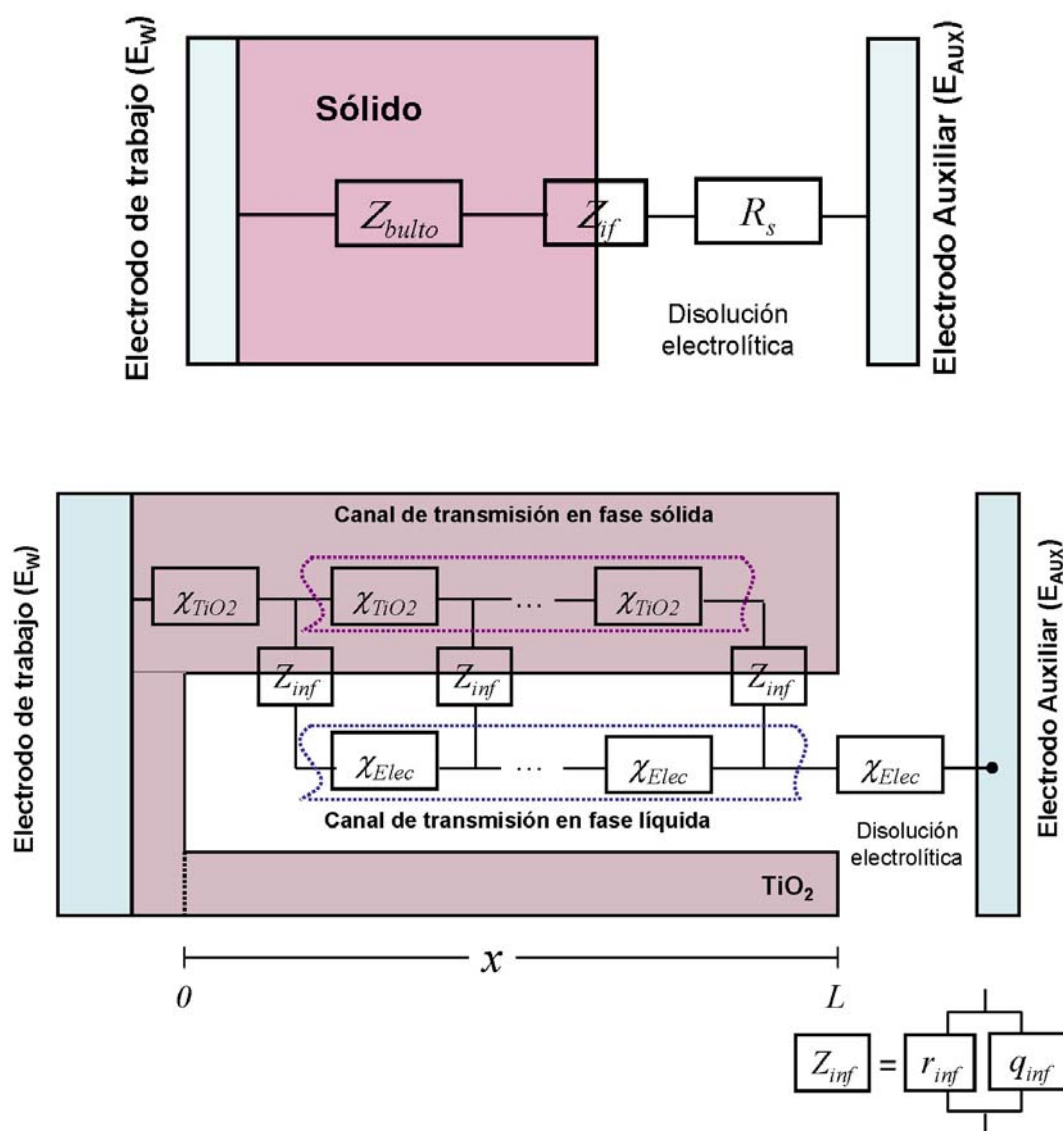


Figura 13. (a) Esquema de un electrodo compacto con una superficie macroscópica plana. (b) Modelo de Líneas de Transmisión (dos canales) de una superficie porosa (poro cilíndrico idealizado).

En un electrodo semiconductor plano, la impedancia interfacial  $Z_{if}$  puede tener una forma lo suficiente compleja [Hens, 1999], sin embargo, estos procesos están “localizados”, en el sentido de que la diferencia de potencial que gobierna los procesos en la interfase reside esencialmente en ésta



independiente de su posición, es decir, que el flujo de portadores de carga es normal a la superficie y que la densidad de corriente es igual en cualquier punto de ésta [Hens, 1999]. Consecuentemente,  $Z_{if}$  se describe por combinaciones en serie o en paralelo de componentes capacitivos o resistivos.

El modelo de impedancia de una superficie porosa empieza por idealizar un poro cilíndrico de una longitud  $L$ , considerando que tanto la fase sólida, en este caso  $\text{TiO}_2$  y líquida (electrolito) son fases homogéneas y continuamente conectadas, en donde el poro está completamente lleno de electrolito [de Levie, 1963].

Una vez que se impone un potencial al electrodo de trabajo tiene lugar una caída óhmica dado la impedancia inherente de la fase sólida ( $\chi_{\text{TiO}_2}$ ), a partir de este punto se considera que la corriente puede continuar a través de la fase sólida, como se denomina en este modelo, “canal de transmisión en fase sólida”, con subsecuentes caídas óhmicas o también puede ramificarse hacia la interfase, en donde ocurre la polarización de la superficie del electrodo. En condiciones adecuadas, pueden ocurrir reacciones faradaicas, cuya totalidad de procesos se engloba por medio de la impedancia interfacial  $Z_{inf}$ . Una vez que la corriente o carga pasa a través de la interfase, ésta puede continuar a través de lo que se denominará “canal de transmisión en fase líquida”, donde se esperan subsecuentes caídas óhmicas dada la impedancia inherente del electrolito

( $\chi_{Elect}$ ) hasta finalmente cerrar el circuito en el electrodo auxiliar (Figura 13(b), pp. 54).

Se considera que la fase líquida (electrolito) tiene una mucho menor resistencia en relación a la fase sólida (por ejemplo un electrodo poroso de  $TiO_2$ ), esto es  $\chi_{TiO_2} \gg \chi_{Elect}$ , de tal suerte que se puede despreciar la caída óhmica del electrolito ( $\chi_{Elect} = 0$ ), por lo tanto de aquí en adelante se considerará en corto el canal de transmisión en fase líquida.

En la Figura 14 se muestra un esquema simplificado del Modelo de Líneas de Transmisión de dos canales cuando una de sus fases es mucho más conductora que la otra (eliminando los elementos de impedancia asociados al electrolito ( $\chi_{Elect}$ )).

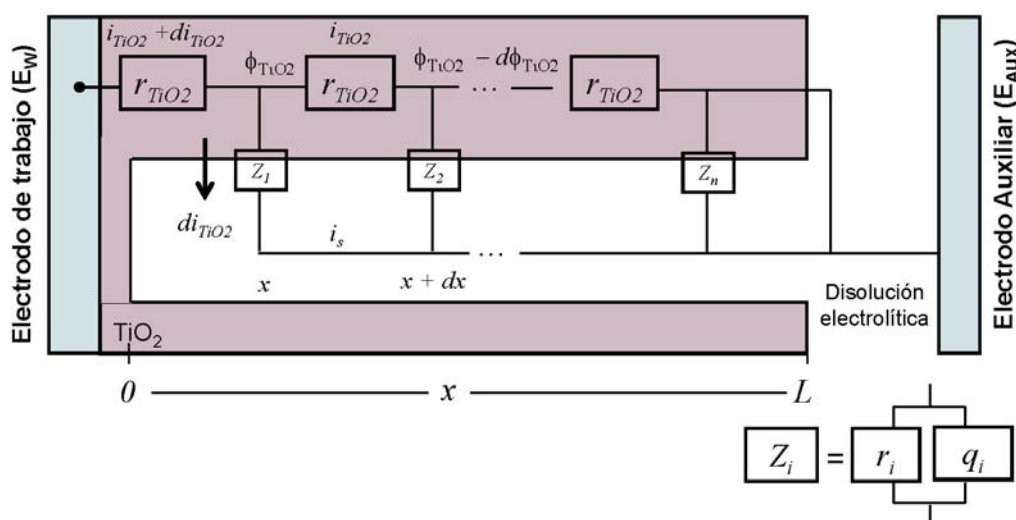


Figura 14. Modelo de impedancia de una Línea de Transmisión con una fase en corto ( $\phi_{Elec}=0$ ).

En este punto se debe considerar la principal suposición de este modelo: considerar que la fuerza impulsora de la corriente en la fase más resistiva ( $i_{TiO_2}$ ) es el gradiente del potencial eléctrico aplicado a esa fase ( $\phi_{TiO_2}$ ), que es la Ley de Ohm aplicada al canal de la transmisión en la fase sólida:

$$\frac{\partial \phi_{TiO_2}}{\partial x} = -\chi_{TiO_2} i_{TiO_2} \quad (18)$$

Por otro lado, se considera que el flujo de corriente a través de la interfase es impulsada por la diferencia de potencial entre la fase sólida y líquida ( $\phi_{Elec} - \phi_{TiO_2}$ ) y recordando que se ha estipulado que el potencial del electrolito como de referencia, entonces se tiene que:

$$\frac{\partial i_{TiO_2}}{\partial x} = -\frac{\phi_{TiO_2}}{Z_{inf}} \quad (19)$$

Cabe mencionar que en este modelo supone a las cantidades  $\chi_{TiO_2}$ ,  $\chi_{Elect}$  y  $Z_{inf}$  independientes de la posición y solamente dependientes de la frecuencia de aplicación del voltaje, simplificando en gran medida en análisis del modelo [Bisquert *et al.*, 2000].

Además, se debe considerar que la corriente ( $i_{TiO_2}$ ) que pasa por el canal de transmisión en fase sólida desaparece al final del poro cilíndrico idealizado de longitud  $L$ , esto es:

$$i_{TiO_2}(L) = 0 \quad (20)$$

y asimismo se considera la impedancia total del electrodo como el cociente del potencial eléctrico de la fase sólida y la corriente que fluye a través de esta, esto es:

$$Z = \frac{\phi_{TiO_2}(0)}{i_{TiO_2}(0)} \quad (21)$$

Resolviendo la ecuación diferencial parcial (19) y tomando en cuenta las condiciones frontera arriba indicadas se tiene como solución la siguiente ecuación general:

$$Z = \left( Z_{inf} \chi_{TiO_2} \right)^{1/2} \coth \left( \frac{L}{\lambda} \right) \quad (22)$$

donde  $\lambda$  es una *longitud de penetración* definida como:

$$\lambda = \left( \frac{Z_{inf}}{\chi_{TiO_2}} \right)^{1/2} \quad (23),$$

la cual se interpreta a mayor profundidad en el Apéndice C. De forma simplificada, la impedancia del electrodo (ecuación (22)) también se puede reescribir como:

$$Z = a^{1/2} \coth[b^{1/2}] \quad (24)$$

donde  $a$  y  $b$  son relaciones sencillas que dependen del tipo de impedancia interfacial (ver Apéndice C).

Cabe señalar que si la impedancia del electrolito y la de la fase sólida no son tan diferentes, no es factible el poner en corto el potencial de la fase líquida y el desarrollo de ecuaciones diferenciales no resulta tan sencillo [de Levie, 1963; de Levie, 1964 y de Levie, 1965].

En el Apéndice C se describen con cierto detalle cuatro modelos de electrodos porosos con la correspondiente función de impedancia en cada caso. Para el caso de los electrodos del  $\text{TiO}_2$ , la ecuación de impedancia  $Z$  que mejor describe el sistema en cuestión es [Bisquert *et al.*, 2000, Fabregat-Santiago *et al.*, 2002]:

$$Z = \left[ \frac{R_1 R_3}{1 + (i\omega_1 \omega_3)^\beta} \right]^{1/2} \coth \left( (\omega_3 / \omega_L)^{\beta/2} \left[ 1 + (i\omega_1 \omega_3)^\beta \right]^{1/2} \right) \quad (25)$$

donde  $R_1$  y  $R_3$  representan las resistencias a la transferencia electrónica a través del sólido y la resistencia a la transferencia de carga en la interfase sólido-electrolito respectivamente,  $\omega_L$  y  $\omega_3$  son las frecuencias características a través del sólido y en la interfase sólido- electrolito respectivamente y  $\beta$  es un factor adimensional de capacitancia dispersa propio de un elemento de fase constante (CPE) [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002].

Para los sistemas electroquímicos estudiados, se realizaron simplificaciones al modelo de dos canales (Figura 13, pp. 54) a un modelo de un canal que representó un canal de transmisión en fase sólida (Figura 14, pp. 56), donde se lleva a cabo un proceso de difusión a través de una película. El ajuste al modelo más apropiado y los parámetros considerados para cada situación así como los parámetros de la ecuación (25) (pp. 59) se explican nuevamente en el Capítulo 3, Resultados y Discusión.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la investigación así como su correspondiente discusión. Primeramente, la caracterización del precursor organometálico, mediante Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (DTA-TG) y Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR), utilizado en la síntesis de los electrodos  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . En lo correspondiente a los electrodos de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  y de  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ , se muestra su caracterización por Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-Vis), Difracción de Rayos-X a Haz Rasante (GIXRD), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis por Espectroscopia de Dispersión de Energías (SEM-EDS) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Posteriormente, se muestran los resultados correspondientes a la reproducción del experimento de Monnier *et al.* (1980) de la electroreducción del  $\text{CO}_2$  en medios acuosos así como la reproducción del experimento de Tinnemans *et al.* (1983) sobre la influencia de soluciones amortiguadoras durante el estudio de la reacción en cuestión.

Habiendo realizado la parte de síntesis y caracterización de los cátodos de interés de una forma profunda así como las pruebas preliminares mediante Voltamperometría Cíclica, se inició el estudio del sistema electroquímico con una disolución de  $\text{CO}_2$  en un electrolito soporte de naturaleza acuosa, utilizando los electrodos  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  y  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ , para investigar su interacción con la superficie catódica en cuestión y establecer las trayectorias electrónicas más favorecidas para cada caso. Se realizó un análisis detallado de los resultados obtenidos con Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) con la finalidad de encontrar un circuito equivalente apropiado para cada sistema electroquímico estudiado, fundamentado en el Modelo de Líneas de Transmisión (MLT) para una superficie porosa, propuesto por el grupo de investigación de Juan Bisquert [Bisquert *et al.*, 2000, Fabregat-Santiago *et al.*, 2001].

### **3.1 SÍNTESIS DEL ACETILACETONATO DE TITANIO(IV) COMO PRECURSOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{TiO}_2$ DEPOSITADAS SOBRE FTO**

La reacción del TNB con AcAcH utilizando n-butanol como solvente da como producto principal el complejo organometálico  $\text{TiAcAc}$  donde los alcoxilos R se desplazan por la molécula de acetilacetona formando un complejo coordinado tipo quelato con equilibrio ceto-enólico (Figura 15, pp. 63) [Nakamoto 1978].



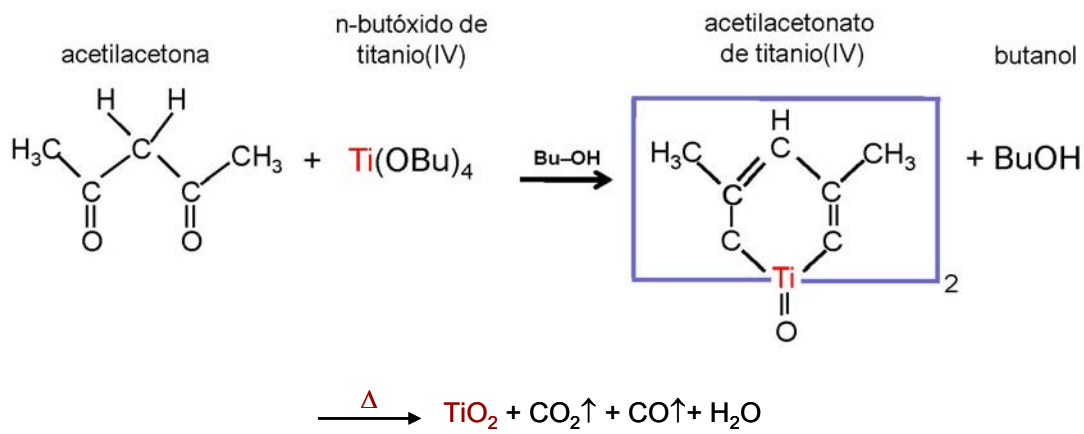


Figura 15. Reacción de formación del TiO<sub>2</sub> vía la combustión del acetilacetionato de titanio [Nakamoto, 1978].

Posteriormente al tratamiento térmico a 500°C, se obtuvo el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa soportado en el sustrato de interés además de CO(g), CO<sub>2</sub>(g) y vapor de agua debido a la combustión de la materia orgánica presente.

### 3.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

El espectro infrarrojo del acetilacetionato de titanio se ilustra en la Figura 16. Los picos a 3300-3400cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones de grupos hidroxilos provenientes del solvente [Nakamoto 1978]. Las señales de 2970 y 2880cm<sup>-1</sup> corresponden a alcanos presentes en el complejo. El pico más importante en todo el espectro entre 1650-1530cm<sup>-1</sup> indica la formación de un complejo bidentado con comportamiento ceto-enólico. Esto confirma la formación de un anillo (quelato) y la coordinación del metal con los grupos carbonilo de la acetilacetona con un carácter de resonancia. Este comportamiento se confirma posteriormente por picos cerca de 1000cm<sup>-1</sup> correspondientes a vibraciones M-

O y C=C–O, el cual provee de información importante acerca de la formación de una especie bidentada (Figura 15, pp. 63).

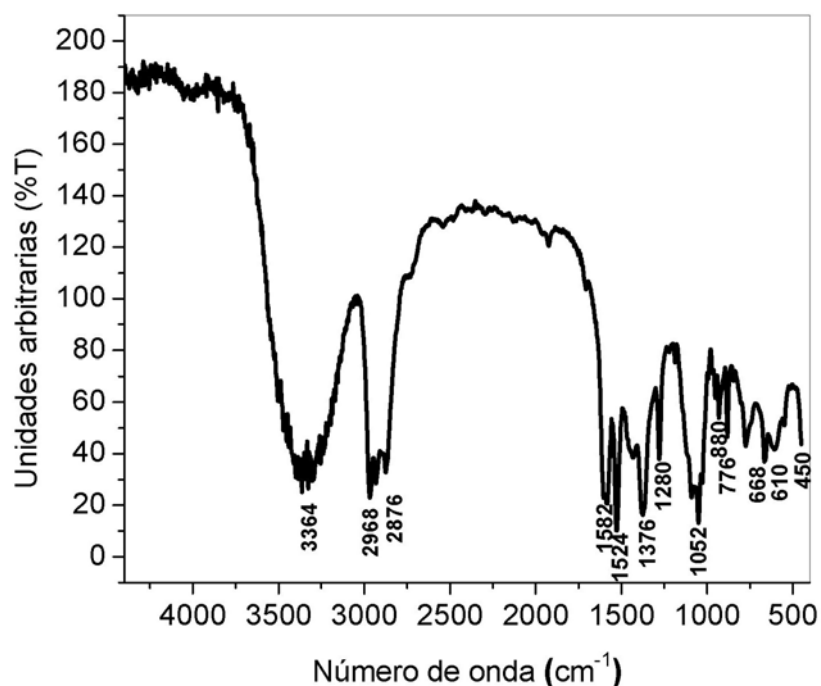


Figura 16. Espectro infrarrojo del acetilacetonato de titanio con estructura  $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{O}$ , con una concentración aproximada de Ti de 0.5M [Cueto *et al.*, 2005].

Las señales por debajo de  $610\text{cm}^{-1}$  indican vibraciones del enlace M–O, las cuales confirman las estructuras propuestas en la Figura 15 (pp. 63). Los desplazamientos asociados a grupos funcionales específicos se deben a la naturaleza química de cada alcóxido, como por ejemplo su grado de reactividad con la acetilacetona en función de su radio atómico. Este hecho se asocia en gran medida con el número de coordinación del metal y su capacidad de coordinar un número específico de moléculas de acetilacetona, que en el caso del titanio es de dos [Cueto *et al.*, 2005].

### 3.1.2 Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico

Se realizó un Análisis Termodiferencial-Termogravimétrico (DTA-TG) de los polvos del precursor para determinar si la temperatura de tratamiento térmico de las películas delgadas soportadas en vidrio era la adecuada para formar la fase de interés (Figura 17).

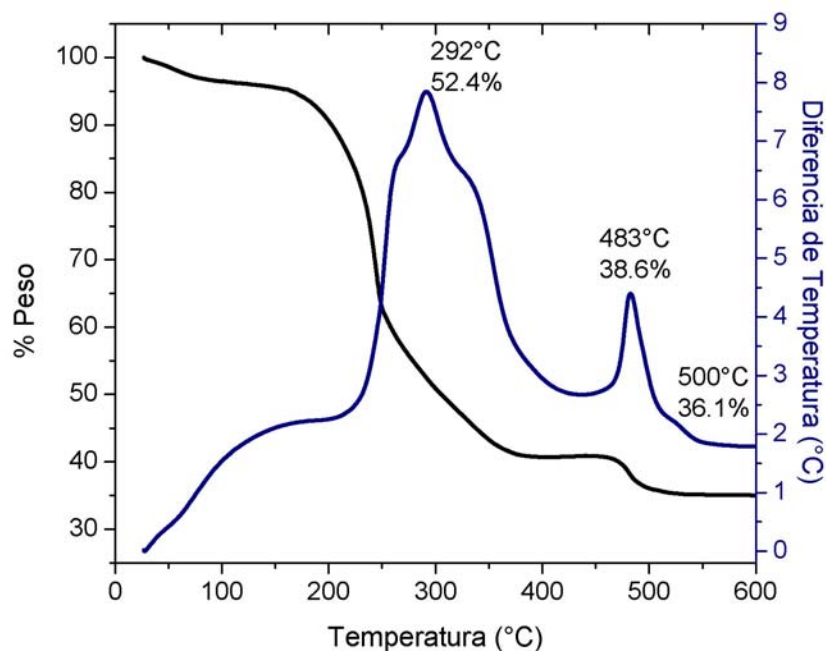


Figura 17. Termograma de la combustión del acetilacetato de titanio  $Ti(acac)_2O$  desde temperatura ambiente hasta  $600^{\circ}C$  bajo atmósfera de aire extra-seco.

A  $292^{\circ}C$  se observa un pico exotérmico correspondiente a la combustión de la materia orgánica. La señal exotérmica a  $483^{\circ}C$  se debe a la culminación del proceso de cristalización completo en donde se ha llevado a cabo la transformación del  $TiAcAc$  en óxido de titanio policristalino en fase anatasa,

como se discutirá más adelante. Después de 500°C no se observa ningún evento térmico, lo cual confirma la formación del cerámico de interés sobre el sustrato de vidrio [Cueto *et al.*, 2005].

### 3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TiO<sub>2</sub>/FTO

Las películas delgadas formadas sobre FTO se caracterizaron ópticamente por UV-Vis, estructuralmente mediante GIXRD y XPS, así como morfológicamente mediante SEM-EDS y AFM. Se obtuvieron películas homogéneas y ópticamente transparentes [Cueto *et al.*, 2005].

#### 3.2.1 Estimación de Parámetros Ópticos de las Películas Delgadas de TiO<sub>2</sub>

Los espectros UV-Vis de porcentaje de transmitancia (%T) vs. longitud de onda ( $\lambda$ ) se utilizaron para estimar parámetros ópticos de las películas formadas sobre sustratos delgados de vidrio, tales como el índice de refracción ( $n_f$ ), el espesor y la fracción de sólido ( $V_f$ ). El factor más importante a considerar para realizar esta estimación es que tanto la película formada como el sustrato no absorben luz en la región de barrido.

Cuando la luz pasa a través de una película recubierta por ambos lados experimenta una reflexión infinita en esas interfases, cada una de ellas con una reflexión  $R$  [MacLeod, 2001]. La luz entonces se refleja en la primera interfase, por lo tanto transmite  $(I - R)$ . Esto se refleja en la segunda interfase por  $R$ ,

bajando la transmitancia por un factor de  $R(1 - R)$ . Sin embargo, esta luz reflejada es una vez más reflejada en la primera interfase, intensificando la transmitancia. Entonces, la transmitancia  $T$  puede escribirse como [Yoshida y Yajima, 1994; MacLeod, 2001]:

$$T = (1 - R) - R(1 - R) + R^2(1 - R) - R^3(1 - R) + \dots + R^{n-1}(1 - R) - R^n(1 - R) \quad (26)$$

El término  $R^2(1 - R)$  puede reflejarse nuevamente en la segunda interfase, reduciendo la transmitancia por  $R^3(1 - R)$  y entonces, en la primera interfase, la transmitancia se aumentará por  $R^4(1 - R)$  y así sucesivamente [MacLeod, 2001]. En este caso,  $R < 1$ , entonces [Yoshida y Yajima, 1994; MacLeod, 2001]

$$T = \frac{(1 - R)}{(1 + R)} \quad (27)$$

y por lo tanto

$$R = \frac{(1 - T)}{(1 + T)} \quad (28)$$

Esta expresión de reflectancia puede aplicarse a un sustrato que ha sido recubierto por el método de inmersión a velocidad controlada, es decir, por los dos lados [Cueto *et al.*, 2005].

Analizando los máximos y mínimos que se obtienen de un espectro de transmitancia de UV-Vis, que son el resultado de la interferencia de la luz incidente con la película se pueden utilizar las ecuaciones de reflectancia (28) (pp. 67) y (29) y para estimar parámetros ópticos tales como el espesor ( $d$ ) y el índice de refracción de la película ( $n_f$ ) [Yoshida y Yajima, 1994; MacLeod, 2001]

$$R = \frac{(n_0 - n_s)^2 \cos^2(\pi\delta) + \left\{ \left( \frac{n_0 n_s}{n_f} \right) - n_f \right\}^2 \sin^2(\pi\delta)}{(n_0 + n_s)^2 \cos^2(\pi\delta) + \left\{ \left( \frac{n_0 n_s}{n_f} \right) + n_f \right\}^2 \sin^2(\pi\delta)} \quad (29)$$

En la ecuación (29),  $n_0$  representa el índice de refracción del aire,  $n_s$  el índice de refracción del sustrato (1.52 para el vidrio calizo) y  $\delta = (2n_f d \cos\theta) / \lambda$  donde  $d$  representa el espesor de película,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $\lambda$  la longitud de onda correspondiente a la señal máxima o mínima en el espectro [Yoshida y Yajima, 1994; MacLeod, 2001].

La fracción de sólido ( $V_f$ ), definida como el porcentaje de cubrimiento del sustrato por la película se calcula utilizando la ecuación (30) (pp. 64) donde  $n_{TiO_2}$  representa el índice de refracción reportado para el polimorfo del  $TiO_2$  correspondiente a la anatasa (~2.54), y  $n_f$  el índice refracción estimado para el material obtenido. La expresión  $(1 - V_f)$  corresponde al porcentaje de porosidad del material [Yoshida y Yajima, 1994; MacLeod, 2001].

$$V_f = \frac{(n_f^2 - 1)(n_{TiO_2}^2 + 2)}{(n_{TiO_2}^2 - 1)(n_f^2 + 2)} \quad (30)$$

Se eligieron aquéllos máximos y/o mínimos cercanos a los 600nm, longitud de onda dentro del intervalo ultravioleta que se considera más adecuada para el cálculo del índice de refracción de la película ( $n_f$ ) debido a que los valores de los índices de refracción del aire ( $n_0$ ) y del sustrato ( $n_s$ ) se reportan comúnmente a estos valores de  $\lambda$  [MacLeod, 2001].

En la Figura 18 se muestran los espectros UV-Vis para varios recubrimientos de sustratos de vidrio. Como se puede observar, el número de máximos y mínimos aumenta con el número de recubrimientos, por lo cual obtenemos mayor información para la estimación de parámetros.

En la TABLA I se resumen los resultados de la estimación de estos parámetros. A medida que se aumenta el número de recubrimientos, el espesor aumenta proporcionalmente.

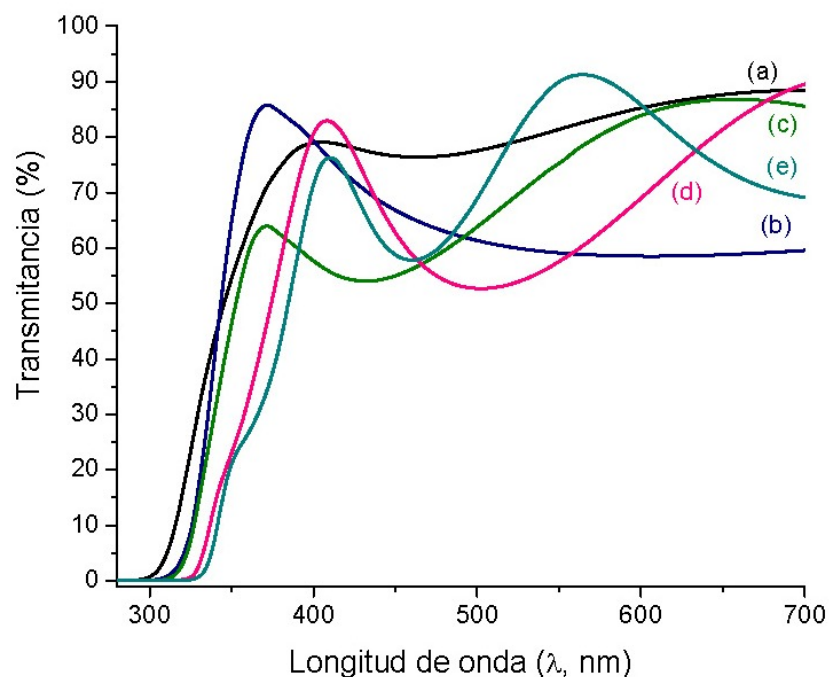


Figura 18. Espectros UV-Vis de transmitancia para (a) 1 recubrimiento a 25°C así como (b) 1, (c) 2, (d) 3 y (e) 4 recubrimientos de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> depositadas en vidrio por el método de inmersión a velocidad controlada y posterior tratamiento térmico de 500°C.

TABLA I

ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTICOS DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub>

<b>n</b>	<b>λ(nm)</b>	<b><i>n<sub>f</sub></i></b>	<b><i>V<sub>f</sub></i></b>	<b><i>d</i> (nm)</b>
1*	701	1.59	0.487	332
1	604	2.27	0.811	70
2	658	1.62	0.881	203
3	740	1.53	0.954	242
4	565	1.53	≈1.00	369

\*monocapa sin tratamiento térmico



Cada monocapa tiene un espesor de 80-100nm [Cueto *et al.*, 2005]. Con respecto a la fracción de sólido  $V_f$ , al aumentar el número de recubrimientos ésta aumenta proporcionalmente, indicando que hay menos espacios ocupados por poros y más material debido a las capas sucesivas.

Este comportamiento puede observarse en los cálculos realizados en monocapas como función de la temperatura ya que éste se aproxima al valor de índice de refracción teórico correspondiente a la anatasa pura indicando la descomposición órganometalica efectiva del precursor y la formación del cerámico. Los parámetros ópticos estimados se muestran en la TABLA II para temperaturas dentro del intervalo de 25 hasta 500°C [Cueto *et al.*, 2005].

TABLA II

PROPIEDADES ÓPTICAS DE MONOCAPAS DE TiO<sub>2</sub>  
SOPORTADAS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO  
EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

	$\eta_f$	$V_f$	$d(\text{nm})$
25°C	1.58 ( $\lambda=673\text{nm}$ )	0.519	425
150°C	1.63 ( $\lambda=545\text{nm}$ )	0.556	166
300°C	1.56 ( $\lambda=511\text{nm}$ )	0.500	124
500°C	1.98 ( $\lambda=653\text{nm}$ )	0.767	82

Estos resultados indican que la temperatura óptima en términos de espesor de película, transparencia, fracción de volumen ocupado y formación de fase esperada es de 500°C [Cueto *et al.* 2005].

### 3.2.2 Caracterización Estructural

La caracterización estructural de los electrodos de TiO<sub>2</sub>/FTO y se estudiaron por GIXRD y XPS, tanto para observar la fase formada así como los tipos de enlaces químicos presentes y la estequiometría del material sintetizado.

#### 3.2.2.1 Difracción de Rayos-X a Haz Rasante.

La Figura 19 muestra el difractograma a haz rasante para el TiO<sub>2</sub> depositado, el cual corresponde a la fase anatasa. Asimismo, aparecen picos correspondientes al óxido de estaño debido al FTO.

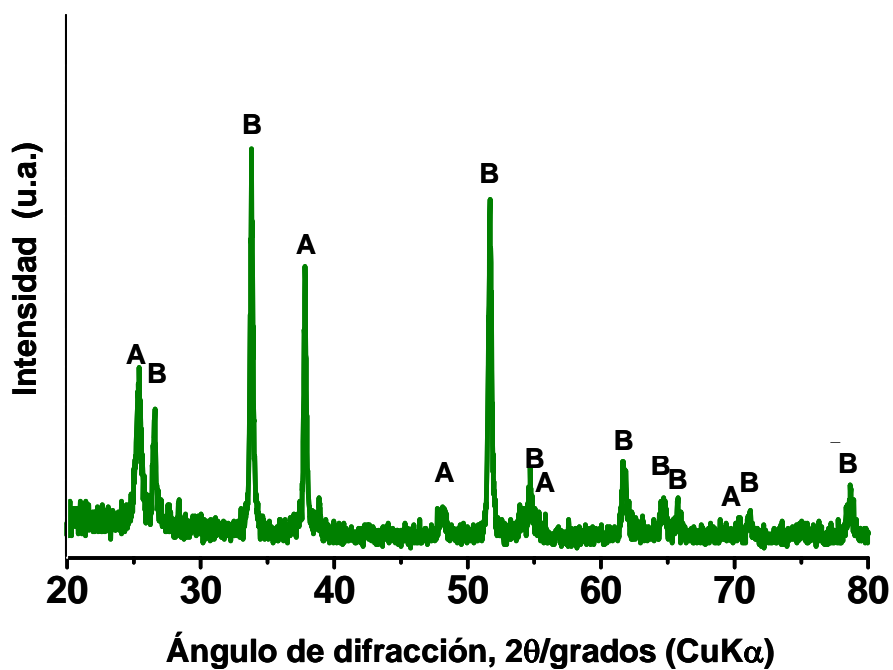


Figura 19. Difractograma a Haz Rasante de una superficie de TiO<sub>2</sub> fase anatasa (A) depositado sobre vidrio calizo recubierto de FTO, (B) con tratamiento térmico a 500°C.

En la TABLA III se resumen los parámetros de las fases presentes (anatasa y FTO) así como los planos correspondientes a cada una de las reflexiones observadas.

TABLA III

INTENSIDADES Y PLANOS ASOCIADOS A LAS REFLEXIONES DE LAS FASES PRESENTES DE UN RECUBRIMIENTO DE TiO<sub>2</sub>/FTO/VIDRIO ANALIZADAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE HAZ RASANTE

Fase	2θ (rad)	Intensidad (u.a.)	(h,k,l)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	25.3	100	(1 0 1)
B (FTO)**	29.8	80	(2 1 1)
B (FTO)**	35.2	80	(2 2 2)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	37.8	20	(0 0 4)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	48.0	35	(2 0 0)
B (FTO)**	52.9	10	(5 1 0)
B (FTO)**	55.3	60	(5 2 0)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	55.1	20	(2 1 1)
B (FTO)**	62.5	60	(6 0 0)
B (FTO)**	66.8	100	(6 2 0)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	70.3	10	(1 1 0)
B (FTO)**	72.4	10	(6 3 1)
B (FTO)**	78.9	80	(7 2 1)

\* Ficha No. 21-1272, \*\*Ficha No. 18-1387

### 3.2.2.2 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X.

Se realizaron análisis de Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X en la superficie de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos delgados de vidrio cuyo espectro se muestra en la Figura 20, encontrando los datos correspondientes al espectro de Ti2p con los dobletes típicos de Ti2p<sub>3/2</sub>-Ti2p<sub>1/2</sub>. Se puede observar que el pico a ~458eV corresponde al valor reportado para el enlace Ti-O [Moulder *et al.*, 1992].

La forma del espectro y la posición de los picos (energía de enlace) indican la formación evidente de óxido de titanio(IV) estequiométrico por el método de inmersión a velocidad controlada con un tratamiento térmico posterior de 500°C [Cueto *et al.*, 2005].

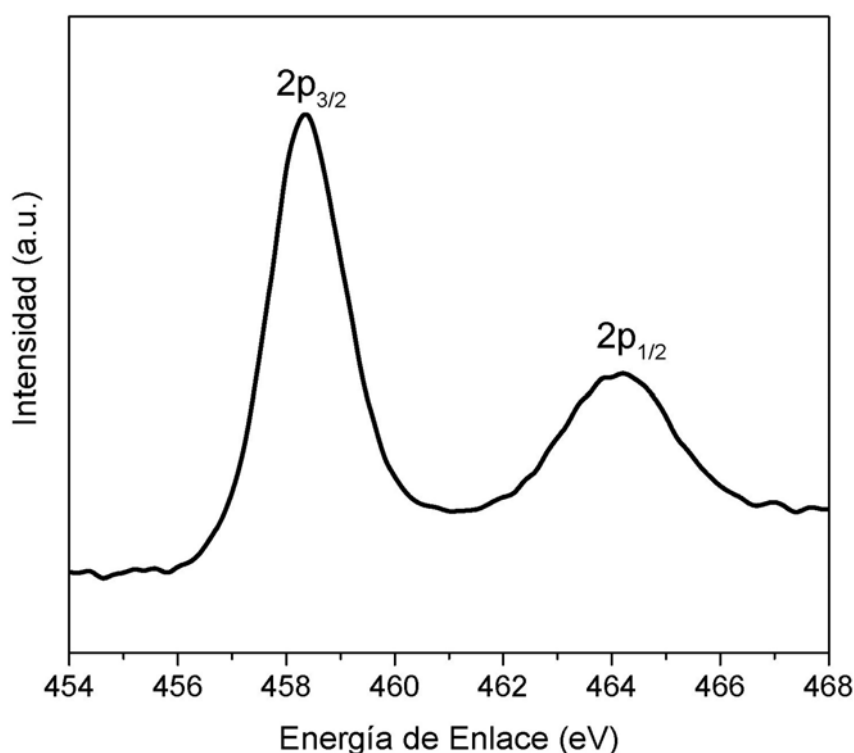


Figura 20. Espectro XPS de una superficie de  $\text{TiO}_2$ /vidrio formada a 500°C.

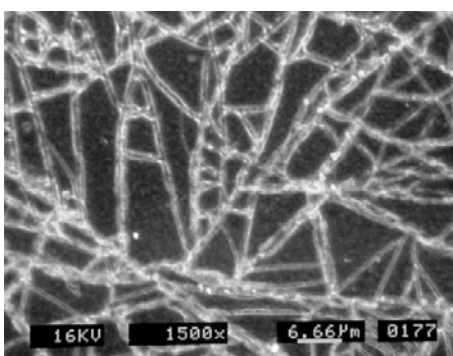
### 3.2.3 Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica del material se realizó con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de electrones secundarios. También se realizó un análisis elemental con Espectroscopia de Dispersión de Energías (EDS) para detectar los elementos presentes en la superficie. Asimismo, se realizaron

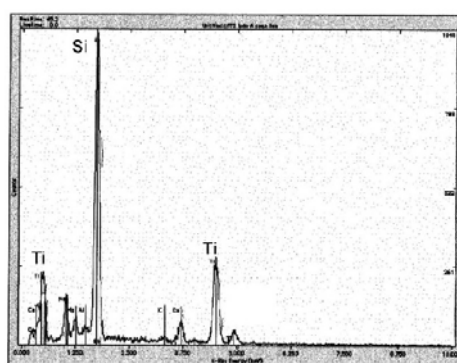
estudios de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para analizar la topografía de la película.

### 3.2.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión de Energías.

En la Figura 21(a) se observa una micrografía del  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . En las superficies hay fracturas existentes debido a los esfuerzos creados primeramente entre el FTO y la primera capa de  $\text{TiO}_2$  debido a la diferencia de parámetros de red entre los dos materiales así como el efecto del tratamiento térmico aplicado. El espectro EDS en la Figura 21(b) indica la presencia de titanio. La señal intensa correspondie al silicio (Si) proveniente del vidrio sódico-calcico. También se identifican las señales de titanio (Ti) correspondiente a la película delgada.



(a)



(b)

Figura 21. (a) Micrografía de SEM del electrodo de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  (1500X) y (b) su análisis elemental por EDS.

### 3.2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica.

El análisis de las películas delgadas obtenidas mediante Microscopía de Fuerza Atómica consistió en análisis topográfico, de rugosidad y de tamaño de partícula para lo cual se realizaron diferentes barridos de la muestra.

3.2.3.2.1. Rugosidad. Se llevó a cabo un barrido exploratorio de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  (Figura 22). La superficie explorada presentó un depósito en su mayoría regular, con algunas concentraciones de material que se pueden percibir en la topografía, como cúmulos aislados de mayor altura y tamaño al aspecto general.

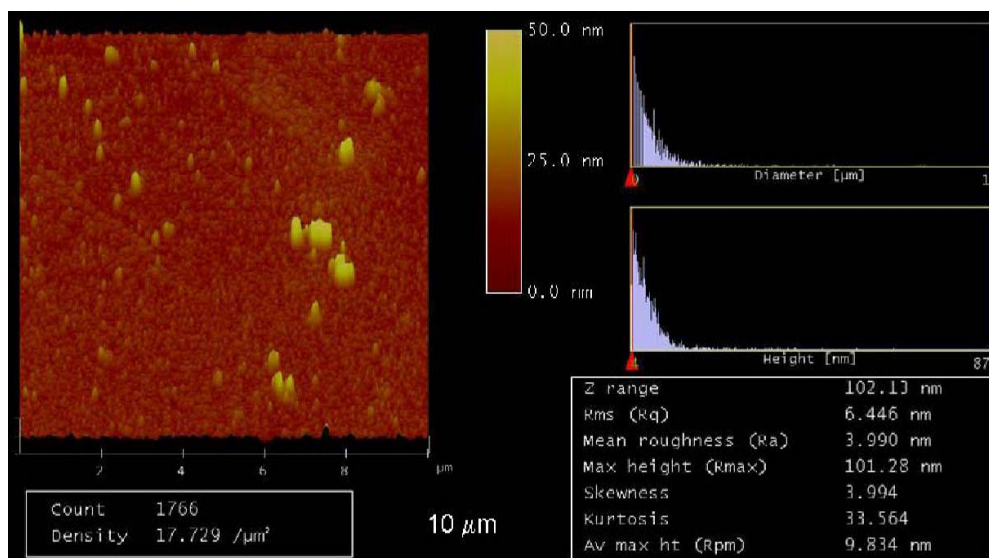


Figura 22. Barrido exploratorio por Microscopía de Fuerza Atómica de una superficie de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{Vidrio}$ .

Los parámetros de *Kurtosis* y *Skewness* son parámetros adimensionales que indican características de la distribución de picos y valles en la superficie, así como de su simetría respectivamente.

El análisis de rugosidad indica una rugosidad promedio ( $Ra$ ) de 6.446, con una concentración de valores preferente a picos más que valles, indicada por un valor de *Skewness* positivo (TABLA IV).

El valor de *Kurtosis* por arriba de 3 indica una concentración de alturas muy variable, por lo que se puede inferir que la superficie presenta una distribución de depósito irregular aunque poco abrupta (TABLA IV), razón por la cual este valor es muy alto (33.654) y se debe principalmente a los cúmulos que se observan.

TABLA IV

PARÁMETROS DE RUGOSIDAD ESTIMADOS EN UN BARRIDO DE  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  DE UNA SUPERFICIE DE  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$

Parámetro	Valor
$Z_{range}$ (altura)	102.13nm
<i>RMS</i>	3.990nm
$Ra$ (rugosidad promedio)	6.446nm
<i>Kurtosis</i>	33.654
<i>Skewness</i>	3.994
Altura Máx. Prom.	9.834nm



3.2.3.2.2. Topografía. Se llevó a cabo un estudio de topografía en una zona más localizada representativa del comportamiento general del depósito. Se llevaron a cabo barridos de  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  y  $500\text{nm}$  (Figura 23). Se aprecia una topografía mucho más regular en los barridos de  $1\mu\text{m}$  y  $500\text{nm}$ , con granos pequeños.

Se obtuvo una rugosidad promedio (*RMS*, *Rq*) de  $2.139\text{nm}$ , con una *Skewness* menor a 3 (TABLA V), lo cual indica una distribución casi equitativa de picos y valles, tendiendo a una ligera presencia mayor de picos. Los datos que se muestran indican valores de *Skewness* y *Kurtosis* casi normales (TABLA V).

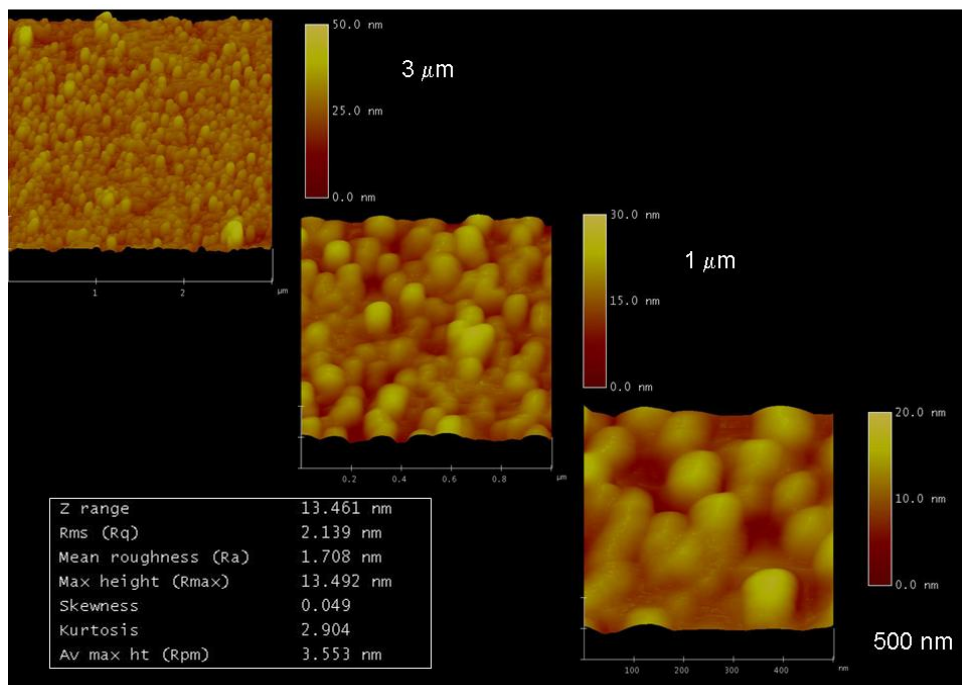


Figura 23. Topografía comparativa para películas delgadas de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$ .

TABLA V

PARÁMETROS DE RUGOSIDAD ESTIMADOS EN UN BARRIDO DE 1 $\mu$ m DE UNA SUPERFICIE DE TiO<sub>2</sub>/FTO

Parámetro	Valor
$Z_{range}$ (altura)	13.461nm
$RMS$	2.139nm
$Ra$ (rugosidad promedio)	1.708nm
$Kurtosis$	0.049
$Skewness$	2.904
Altura Máx. Prom.	3.553nm

3.2.3.2.3. Tamaño de partícula. Se llevó a cabo un estudio de topografía en una zona más localizada representativa del comportamiento general del depósito (Figura 24).

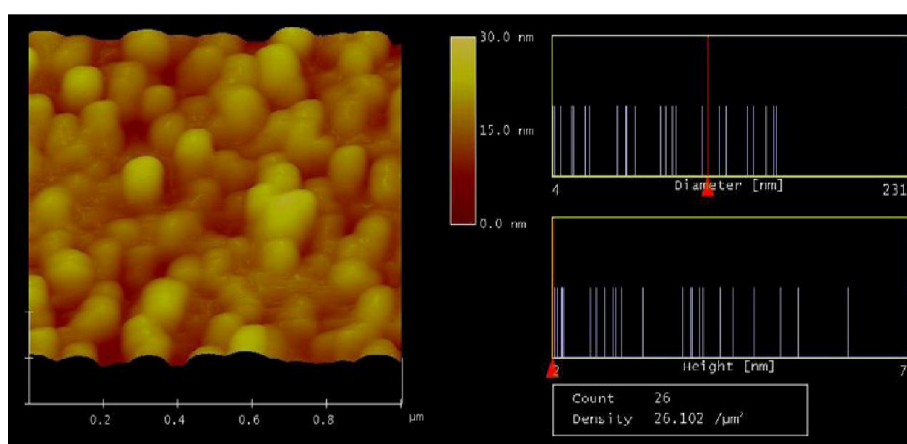


Figura 24. Imagen de AFM correspondiente al análisis de tamaño de partícula de una superficie de TiO<sub>2</sub>/FTO.

Las gráficas de tamaño y altura de partícula presentan una distribución más uniforme, ligeramente inclinada a valores pequeños. Los valores medios de las partículas sugieren una forma hemiesférica de las partículas depositadas. Mediante el estudio de tamaño de partícula se puede observar la gran variabilidad que existe entre los valores medios, mínimo y máximo de las partículas que presenta la superficie (TABLA VI). Este comportamiento se debe a la concentración aislada y poco de regular del depósito, proveniente de los cúmulos de tamaño muy superior al promedio.

TABLA VI

VALORES DE TAMAÑO DE PARTÍCULA ESTIMADOS PARA  
UNA SUPERFICIE DE TiO<sub>2</sub>/FTO A UN TAMAÑO  
DE BARRIDO DE 1 $\mu$ m

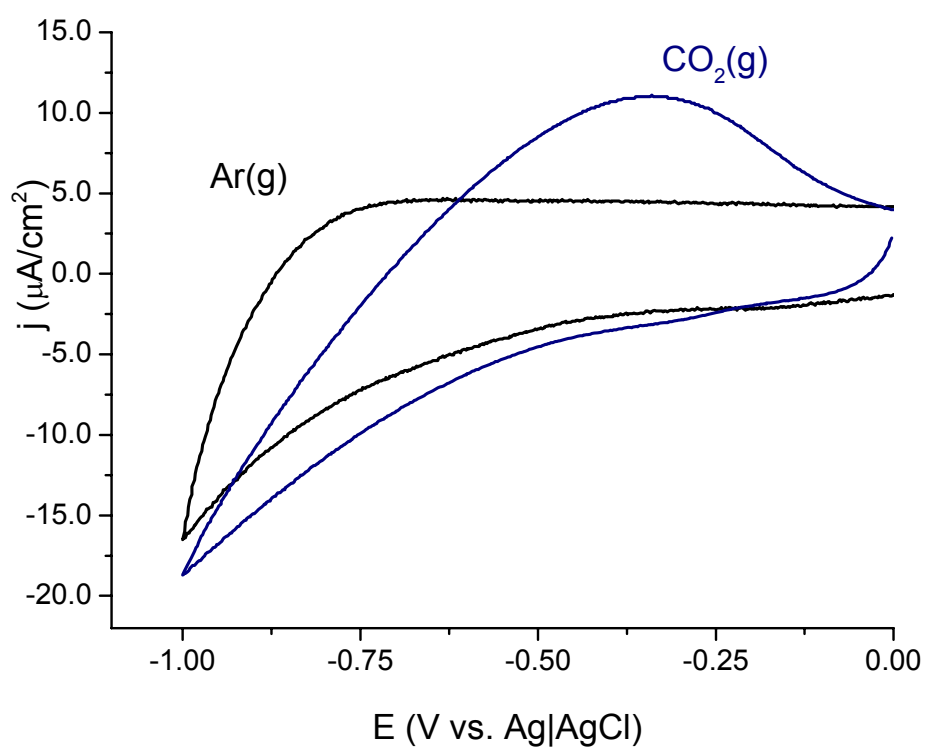
	Media	Mínimo	Máximo	Desviación Estándar ( $\sigma$ )
Altura (nm)	3.371	1.587	7.425	1.594
Área (nm <sup>2</sup> )	7330.4	11.444	41992	8822.1
Diámetro (nm)	79.640	3.917	231.23	54.689
Largo (nm)	107.16	6.176	368.06	84.563
Ancho (nm)	62.879	2.762	160.74	41.637

### 3.3 ESTUDIO DE LA ELECTROREDUCCIÓN DEL CO<sub>2</sub> EN MEDIOS ACUOSOS

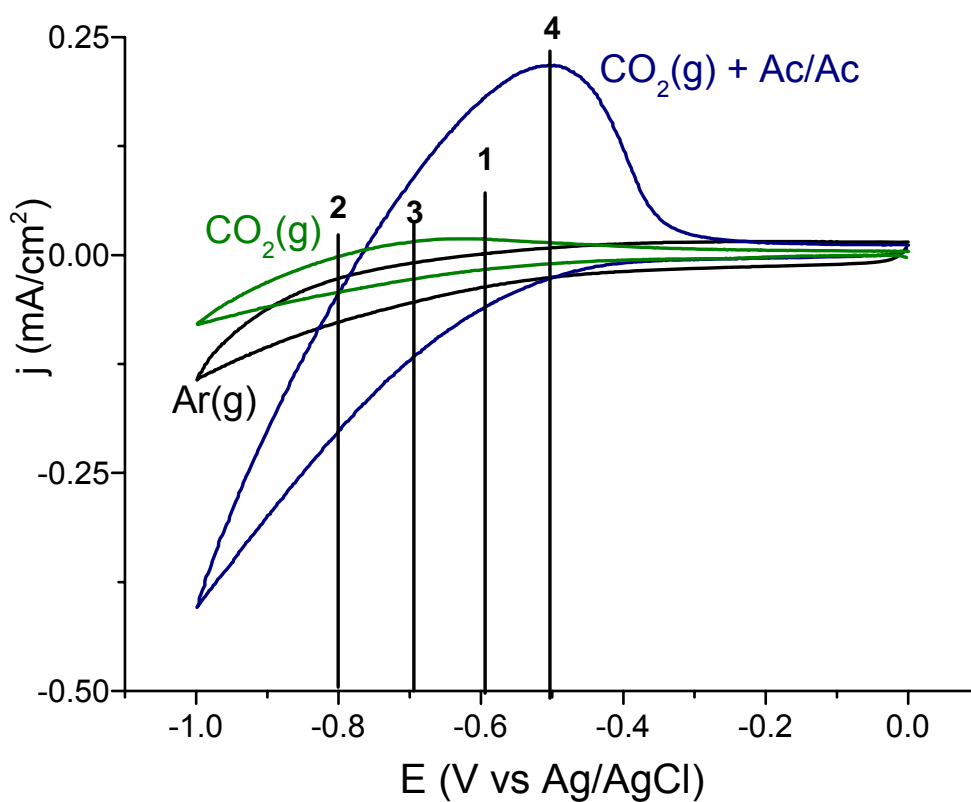
Finalizada la parte de síntesis y caracterización de los materiales, se procedió a investigar un sistema electroquímico formado por un electrodo de trabajo o cátodo ( $E_W$ ) de TiO<sub>2</sub>/FTO. Como experimentación preliminar, se realizó la reproducción del trabajo realizado por Monnier *et al.* (1980), así como el de Tinnemans *et al.* (1983), en los cuales se propuso el estudio de la electroreducción del CO<sub>2</sub> en medios acuosos utilizando como cátodo el TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio. Ambos grupos utilizaron electrodos de TiO<sub>2</sub>, un electrodo de referencia ( $E_{REF}$ ) de Ag|AgCl y un electrodo auxiliar ( $E_{AUX}$ ) de alambre de platino y como electrolito soporte una disolución de KCl 0.5M [Monnier *et al.*, 1980; Tinnemans *et al.*, 1983]. Asimismo, se investigó la influencia de una disolución amortiguadora de ácido acético/acetato de sodio (0.1M/0.1M) y su efecto en la reacción estudiada [Tinnemans *et al.*, 1983].

En la Figura 25 se muestran gráficas de los voltamperogramas obtenidos (a) sin la presencia de disolución amortiguadora [Monnier *et al.*, 1980] y (b) con el efecto de la disolución amortiguadora de acetatos [Tinnemans *et al.*, 1983]. En la Figura 25(a)), correspondiente a la disolución saturada con argón se observa la evolución de gas hidrógeno (punto 1, curva correspondiente al Ar(g)) y asimismo, en la dirección anódica no se observa ningún evento de reoxidación, indicando una adsorción pobre de gas hidrógeno en la superficie del TiO<sub>2</sub>.

Cuando se satura la disolución con  $\text{CO}_2$ , se observa un incremento en la corriente catódica (punto 2) y a su vez la aparición de un pico anódico el cual de acuerdo a Tinnemans *et al.* (1983) corresponde la re-oxidación de especies reducidas del  $\text{CO}_2$  a un potencial aproximado de  $-0.3\text{V}$  (vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ) y con una densidad de corriente de aproximadamente  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (punto 3).



(a)



(b)

Figura 25. Curvas de densidad de corriente ( $j$ ) vs. Potencial ( $E$ ) vs. Ag|AgCl del estudio de electroreducción del  $\text{CO}_2$  utilizando cátodos de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , (a) en un electrolito soporte de  $\text{KCl}$  0.5M saturado de  $\text{Ar}(\text{g})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  y (b) el efecto de la adición de una disolución amortiguadora de acetato de sodio-ácido acético (Ac/Ac).

El trabajo original de Monnier *et al.* (1980) causó en su tiempo un cierto grado de controversia. Tinnemans *et al.* (1983) realizaron un estudio cuidadoso de la reducción del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso utilizando disolución amortiguadora de ácido acético y acetato de sodio llegando a conclusiones diametralmente opuestas a las expresadas por Monnier *et al.* (1980), donde en resumen, se afirma que la reducción catódica es totalmente dependiente del pH y que

solamente se obtiene la evolución del gas hidrógeno, desechando totalmente la idea de la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> con cátodo de TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 25(b), curva (c) (pp. 84) se observa el voltamperograma cíclico de una disolución acuosa saturada con CO<sub>2</sub> y soportada con acetatos. Desde que se inicia el barrido, hay diferencias en la densidad de corriente en los tres casos (punto 1) acentuándose la curva correspondiente a los acetatos. Se observa un aumento significativo en la corriente catódica (punto 2) comparada con la disolución sin disolución amortiguadora, la cual puede atribuirse a una reducción conjunta del CO<sub>2</sub> mediante la captación de un solo electrón (ecuación (31)) [Abbott y Eardley, 2000], la evolución de hidrógeno así como la posible reducción de las especies presentes en la disolución amortiguadora así como la de la superficie de TiO<sub>2</sub> [Augustynski 1983, Miles *et al.*, 1984].

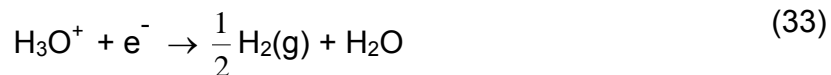
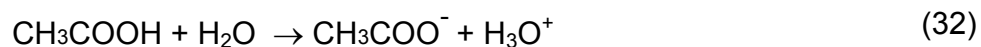


Asimismo, se hace hincapié en el potencial anódico presentado en ambos casos (línea punteadas 3,  $E = -0.7\text{V}$  y  $j = -0.04\text{mA/cm}^2$ , y 4,  $E = -0.5\text{V}$ ,  $j = 0.20\text{mA/cm}^2$ ), en el cual hay un desplazamiento de potencial de aproximadamente unos 150mV así como un incremento en la densidad de corriente.

Al comparar los voltamperogramas de las Figuras 25(a) y (b) (pp. 83 y 84) en lo que corresponde a la curva con CO<sub>2</sub>(g) saturado, se observa esta diferencia

de potencial anteriormente mencionada podría corresponder a la oxidación de hidrógeno adsorbido con disolución amortiguadora y la oxidación del CO<sub>2</sub> sin ésta. Sin duda, las soluciones amortiguadoras ejercen un impacto considerable sobre los resultados obtenidos, en ocasiones llevando a conclusiones erróneas [Monnier, *et al.*, 1980, Tinnemans, *et al.*, 1983].

Por ejemplo, con el uso de acetatos y formiatos como lo indican Miles *et al.* (1984), se expresa la idea de la posible formación de ión acetato o formiato en conjunto con la protonación del agua, sin tratarse precisamente de una producción del acetato por reducción de CO<sub>2</sub> como se ilustra en las ecuaciones (32) y (33).

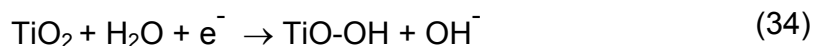


Por lo tanto, la utilización de medios acuosos requiere la selección de una disolución amortiguadora que no interfiera con los posibles productos de reducción como por ejemplo los percloratos. Asimismo, en esta investigación se presume una competencia de las especies presentes por la superficie semiconductor, tales como el CO<sub>2</sub>, la disolución amortiguadora e incluso el agua, la cual puede reaccionar con la disolución amortiguadora, protonarse y luego adsorberse a la superficie electródica ocupando los sitios activos disponibles.



La reducción del CO<sub>2</sub> no puede detectarse de forma tan fácil por el estrecho intervalo de potenciales en el que se puede trabajar sin observar la evolución de hidrógeno.

Las señales catódicas observadas pueden corresponder a la reducción conjunta del agua, del CO<sub>2</sub> así como a la reducción de la superficie TiO<sub>2</sub> como se expresa en la ecuación (34) señalada en el trabajo de Tinnemans *et al.* (1983). Sin embargo, estos estudios carecen de análisis superficiales por medio de métodos de microscopía y ultravioleta para detectar cambios en su morfología, composición y estado redox.



### **3.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS DE TiO<sub>2</sub>/FTO CON PARTÍCULAS DE PLATA METÁLICA**

Habiendo realizado los estudios preliminares de electroreducción de CO<sub>2</sub>, se optó por obtener un material modificado que combinara la afinidad del CO<sub>2</sub> por la superficie semiconductor. Por esta razón, se eligió la modificación de la superficie semiconductor mediante el electrodeposición desacoplado de partículas de plata para mejorar los resultados obtenidos anteriormente.

Los electrodepósitos se llevaron a cabo mediante la técnica de Doble Pulso de Potencial (DPP), en la cual se logra desacoplar el proceso de formación de núcleos a un sobrepotencial ( $\eta$ ) denominado  $E_1$ , o potencial de nucleación, y un sobrepotencial  $E_2$  o de crecimiento, con el cual se pretende evitar la formación de películas delgadas o agregados continuos de partículas [Poroshkov y Gurin, 1995]. Este comportamiento se ilustra en la Figura 8 (pp. 40), en donde se puede observar que el tiempo de nucleación debe ser mucho más corto ( $\sim 1\text{ms}$ ) que el de crecimiento, así como el sobrepotencial es más negativo en el proceso de nucleación ( $E_1$ ) para inducir un proceso catódico y el de crecimiento menos negativo ( $E_2$ ) para evitar lo más posible la posterior formación de núcleos y favorecer solamente su crecimiento [Zoval *et al.*, 1996].

Asimismo, se puede observar en la misma Figura 8 (pp. 40) una línea punteada indicando un potencial crítico ( $E_{CRIT}$ ) así como el potencial a corriente nula ( $E_{i=0}$ ) después del proceso de electrodepósito. Estos parámetros se explicarán a detalle en la sección de la elección de los potenciales adecuados para lograr la modificación del electrodo de trabajo.

#### 3.4.1 Determinación de $E_{CRIT}$ , $E_1$ y $E_2$

La Figura 26 muestra voltamperogramas cíclicos de soluciones que en ausencia y presencia de ión plata. La curva 26(a) muestra que el electrodo de trabajo ( $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ) no sufre alguna reacción de electroreducción en su

superficie dentro de las condiciones de potencial desde (-2.0 hasta 0.8V vs. Ag(s)) en agua desionizada.

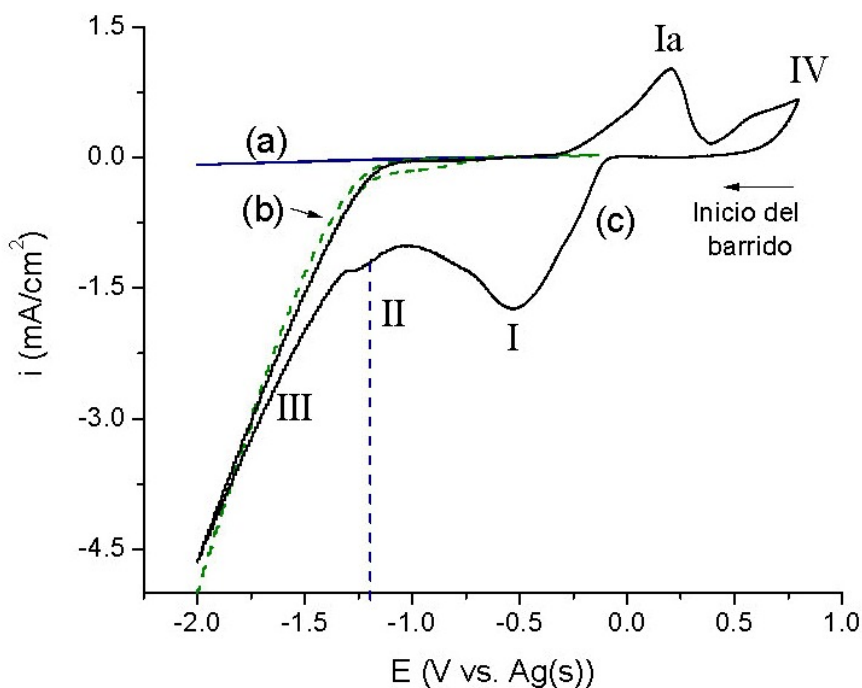


Figura 26. Voltamperograma cíclico de (a) agua (línea azul), (b)  $\text{KNO}_3$  0.1M (línea verde punteada) y (c)  $\text{AgNO}_3$  1mM +  $\text{KNO}_3$  0.1M (línea negra).

$E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{QREF}}$ : Ag(s),  $E_{\text{AUX}}$ : Pt(s)

[Dávila-Martínez *et al.*, 2006].

La curva 26(b) corresponde a un voltamperograma del electrolito soporte en la ausencia de una disolución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), la cual muestra la evolución de hidrógeno (III) y oxígeno (IV) correspondientes. La curva 26(c) muestra el comportamiento de una disolución de ión plata 1mM soportada por  $\text{KNO}_3$  0.1M, donde se observan los picos de la reducción a plata metálica así como el de reoxidación a ión plata a potenciales de -500 y 250mV (picos I y Ia respectivamente) vs Ag(s).

Un pico catódico de menor intensidad a  $-1.2\text{V}$  (II) (Figura 26, pp. 89) se atribuye a un proceso secundario de depósito de iones plata sobre el sustrato de  $\text{AgTiO}_2/\text{FTO}$  ya que un experimento alternativo de 10 ciclos consecutivos entre los mismos potenciales mostró un incremento geométrico de un pico de  $-1.2\text{V}$  con una disminución evidente del pico anódico a  $250\text{mV}$ . Entonces, este pico catódico secundario ( $-1.2\text{V}$ ) actúa como inhibidor de la redisolución de la plata durante el barrido en dirección anódica por lo cual debe evitarse para aislar partículas metálicas de plata. Esta observación se enfatizó por Poroshkov y Gurin (1995), quienes encontraron un desplazamiento catódico del proceso de depósito metálico de plata cuando compararon la superficie “fresca” de  $\text{TiO}_2$  con superficies predepositadas con plata.

Para determinar el potencial a corriente nula ( $E_{i=0}$ ) y el potencial crítico ( $E_{CRIT}$ ), se realizó una Voltamperometría Cíclica en un sistema compuesto por  $\text{AgNO}_3$  ( $1\text{mM}$ )/ $\text{KNO}_3$  ( $0.1\text{M}$ ), comenzando a condiciones de corriente nula (circuito abierto,  $E_{i=0}$ ) y dirigiéndose hacia potenciales más negativos, hasta  $-500\text{mV}$  vs.  $\text{Ag(s)}$  con el fin de evitar un segundo proceso catódico (Figura 27).

Bajo estas condiciones puede observarse el pico de reducción de la plata a  $-400\text{mV}$  (vs.  $\text{Ag(s)}$ ). Barriendo hacia potenciales más positivos, el barrido se realizó hasta  $+0.500\text{ mV}$  para prevenir la reacción de evolución de oxígeno (no se muestra).

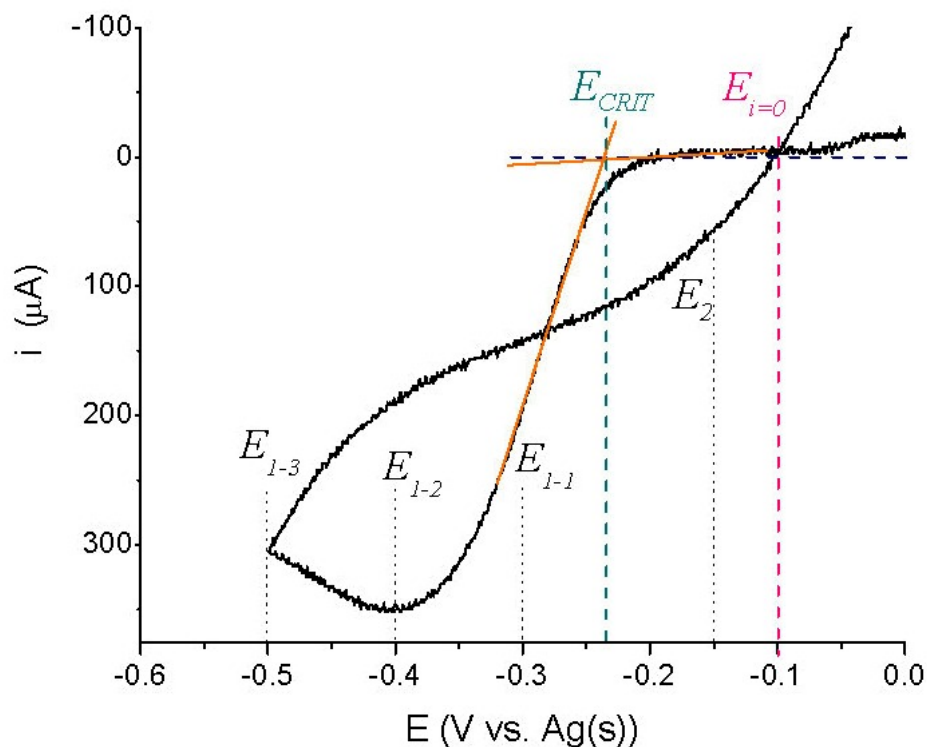


Figura 27. Voltamperograma cíclico de una disolución de  $\text{AgNO}_3$  (1mM)/ $\text{KNO}_3$  (0.1M) desde 500 hasta -500mV, indicando los valores de  $E_{CRIT}$ , y  $E_{i=0}$  así como la selección de posibles potenciales  $E_1$  ( $E_{1-i}$ ) [Dávila-Martínez *et al.*, 2006].

En la Figura 27 se observa el inicio de la electroreducción de la plata a un potencial crítico ( $E_{CRIT}$ ) de -236mV vs. Ag(s). El  $E_{i=0}$  se identifica a -100mV. Por lo tanto, el potencial de nucleación  $E_1$  debe estar entre  $E_{CRIT}$  y -500mV vs. Ag(s) para evitar la electroreducción del agua así como procesos catódicos secundarios. Este potencial  $E_1$  debe aplicarse durante un período de nucleación  $t_1$  que es del orden de milisegundos para llevar a cabo única y exclusivamente el proceso de formación de núcleos [Ueda *et al.*, 2002; Yae *et al.*, 2001; Plieth *et al.*, 1999; Sandmann *et al.*, 2000]. Por esta razón se

seleccionaron preliminarmente valores para  $E_1$  de -300, -400 y -500mV vs.  $E_{QREF}$ , así como valores para  $t_1$  de 50, 100 y 150ms.

El potencial de crecimiento  $E_2$  debe ser más negativo que  $E_{i=0}$  pero tampoco excederse del valor de  $E_{CRIT}$  de tal forma que se inhiba la formación de más núcleos así como la redisolución de los depósitos de plata que ya se han depositado. Este pulso de crecimiento promueve un crecimiento controlado de los núcleos ya existentes y debe aplicarse durante un período de crecimiento  $t_2$  del orden de segundos [Liu y Penner, 2000; Liu *et al.*, 2001]. Por lo tanto, las condiciones de crecimiento establecidas para  $E_2$  y  $t_2$  fueron de -150mV vs.  $E_{QREF}$  durante 90s (en la Figura 27, pp. 91, se indican como  $E_{1-1}$ ,  $E_{1-2}$ ,  $E_{1-3}$ ).

### 3.4.2 Análisis Estructural: Estudio del Proceso de Nucleación

Se realizó un análisis estructural de los electrodos con GIXRD, así como un análisis morfológico mediante mediciones de SEM-EDS de electrones secundarios y retrodispersados y de Microscopía de Fuerza Atómica.

#### 3.4.2.1. Difracción de Rayos-X a Haz Rasante.

La Figura 28 muestra el difractograma a haz rasante (a) antes y (b) después del proceso de electrodeposición de partículas de plata.

La Figura 28(a) corresponde al  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  depositado (ver Figura 19, pp. 73) y la 28(b) para el nuevo electrodo modificado,  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ . En los dos difractogramas se identifican picos cristalinos correspondientes a la anatasa, indicando que el material no ha sufrido transformación superficial alguna posterior al proceso de electrodeposición.

Así como en la Figura 19 (pp. 73), se identifican las reflexiones correspondientes al  $\text{SnO}_2$ , identificado como el componente principal del FTO. Las reflexiones correspondientes a la plata metálica (pequeños) se traslapan con los del óxido de estaño, ya que el pico principal de la plata se encuentra a  $2\theta = 38.1^\circ$  y queda dentro ( $2\theta = 37.8^\circ$  para el  $\text{SnO}_2$ ), formando un hombro, razón por la que resulta muy difícil su resolución.

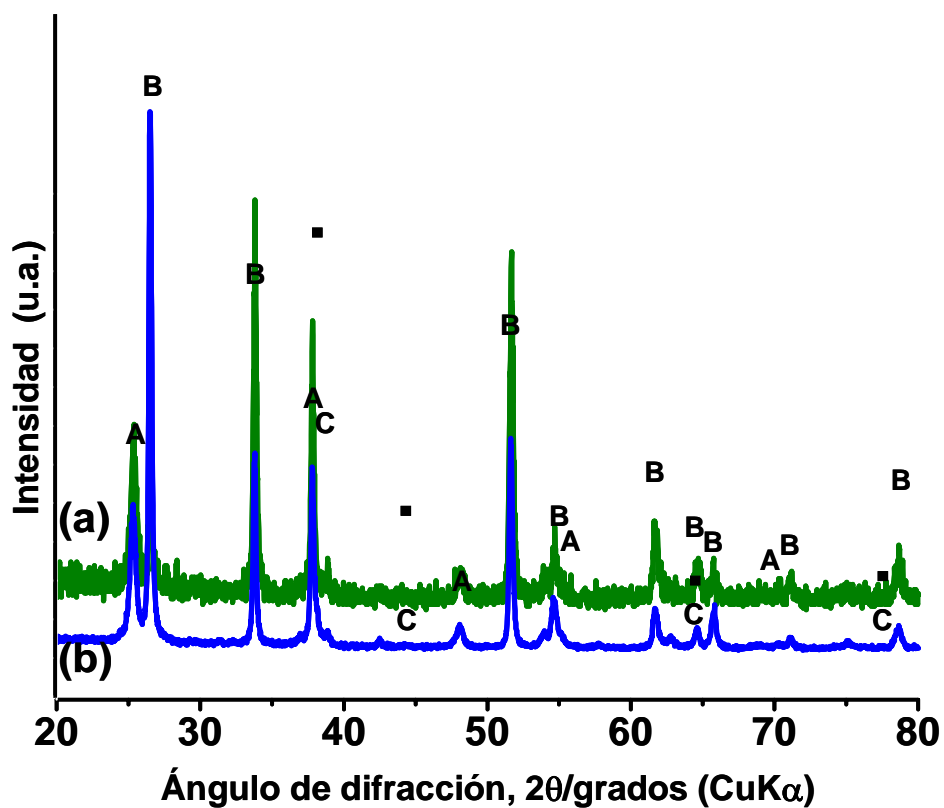


Figura 28. Difractograma de Haz Rasante de una superficie de (a)  $\text{TiO}_2$  fase anatasa (A) depositado sobre vidrio calizo recubierto de FTO (B) y (b) post-modificación con partículas de plata (C) [Dávila-Martínez *et al.*, 2006].

Además, debido a que se depositó una cantidad de plata muy pequeña, se detecta un pico muy pequeño a  $2\theta = 44.3^\circ$ . En la TABLA VII se muestra un resumen de las intensidades obtenidas para cada fase y el plano de reflexión correspondiente.



TABLA VII

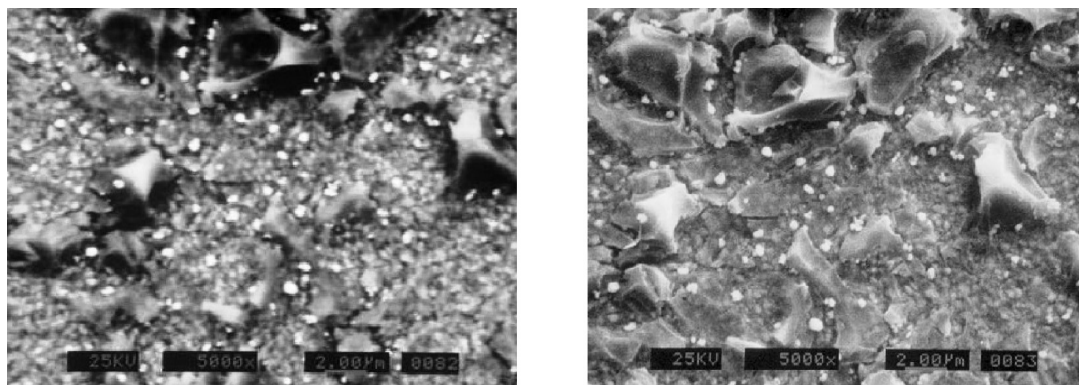
INTENSIDADES Y PLANOS ASOCIADOS A LAS REFLEXIONES DE LAS FASES PRESENTES DE UN RECUBRIMIENTO DE TiO<sub>2</sub>/FTO/VIDRIO MODIFICADO CON PARTÍCULAS DE PLATA MEDIANTE EL MÉTODO DE DOBLE PULSO DE POTENCIAL

Fase	2θ (rad)	Intensidad (u.a.)	(h,k,l)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	25.3	20	(1 0 1)
B (FTO)**	27.8	80	(2 1 1)
B (FTO)**	35.2	80	(2 2 2)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	37.8	100	(0 0 4)
B (FTO)**	38.1	100	(1 1 1)
C (Ag)***	44.3	40	(2 0 0)
A (TiO <sub>2</sub> – anatasa)*	48.2	35	(2 0 0)
B (FTO)**	52.3	10	(5 1 0)
B (FTO)**	55.3	60	(5 2 0)
B (FTO)**	62.5	60	(6 0 0)
C (Ag)*	64.5	25	(2 2 0)
B (FTO)**	66.8	100	(6 2 0)
B (FTO)**	72.4	10	(6 3 1)
C (Ag)***	77.5	35	(3 1 1)
B (FTO)**	78.9	80	(7 2 1)

\* Ficha No. 21-1272, \*\*Ficha No. 18-1387, \*\*\* Ficha 04-0783.

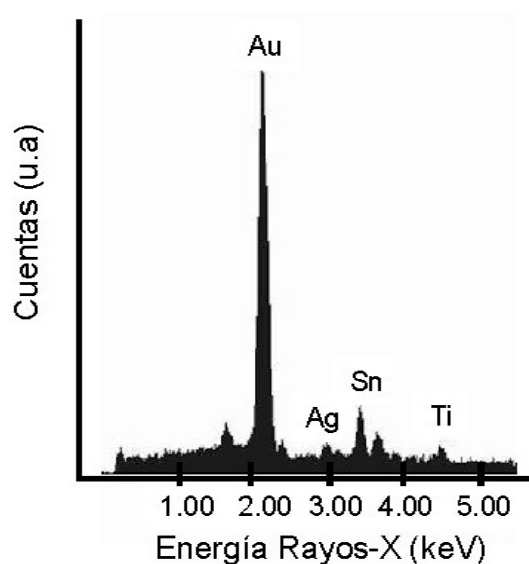
#### 3.4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

En la Figura 29 se muestran los depósitos de plata metálica en la superficie donde es posible diferenciar al metal electrodepositado del sustrato en función de intensidad de la fase en la micrografía. Los espectros de EDS se obtuvieron para algunas muestras, mostrando un pico correspondiente a la plata metálica (Figura 29(c)).



(a)

(b)



(c)

Figura 29. Micrografías de SEM de depósitos de plata metálica sobre el  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . (a) Micrografía de electrones retrodispersados (5000X), (b) micrografía de electrones secundarios (5000X) y (c) espectro EDS.

En la Figura 29(a) y 29(b) se observan micrografías de electrones secundarios a una resolución de 5000X, las cuales se utilizaron para determinar valores de desviación estándar relativa (DER), densidad de número de partículas (DNP) y diámetro promedio de partícula (DPA). Los datos obtenidos se muestran en la TABLA VIII. La Figura 29(b) muestra partículas de plata de

un tamaño promedio de 250nm homogéneamente distribuidas en el sustrato de TiO<sub>2</sub>.

TABLA VIII

PARÁMETROS OBTENIDOS PARA PARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA ELECTRODEPOSITADAS CON LA TÉCNICA DE DOBLE PULSO DE POTENCIAL EN ELECTRODOS DE TiO<sub>2</sub>/FTO

$E_I$ (mV)	$t_I$ (ms)	DPA (nm)	DER (%)	DNP (NP· $\mu\text{m}^{-2}$ )
-300	50	374.1	25.4	1.2
-300	150	270.7	25.7	0.9
-400	50	243.6	24.6	4.5
-400	150	252.2	23.3	4.5
-500	50	256.5	24.0	4.0
-500	150	271.8	24.0	1.0

Las protuberancias mostradas en la superficie de TiO<sub>2</sub> no estaban presentes antes del proceso de DPP. Es posible que esta modificación superficial se induzca por la imposición del potencial durante el proceso de depósito. Los valores de DER están dentro de un intervalo de 23.3 hasta 25.7% para todas las muestras analizadas, las cuales tienen un valor ligeramente mayor para  $E_I = -300\text{mV}$  [Dávila-Martínez *et al.*, 2006].

Asimismo, para este valor de potencial, el DNP medido está en número de partículas por micrómetro cuadrado (NP/ $\mu\text{m}^2$ ). Para este valor de  $E_I = -300\text{mV}$  el DNP es menor. Esto sugiere la formación de núcleos con separación suficiente entre ellos y en cantidades bajas (valores bajos de densidad) dando

lugar para partículas grandes debidas a una disponibilidad mayor de plata. Por el contrario, para los valores de  $E_1 = -400$  y  $-500\text{mV}$  vs.  $E_{QREF}$ , el valor de DNP es similar, pero los valores de DPA son levemente menores. Los diámetros de partícula son ligeramente menores para  $-400\text{mV}$  comparados con aquellos a  $-500\text{mV}$ . Se concluyó que valores de  $E_1 = -400\text{mV}$ ,  $t_1 = 150\text{ms}$ ,  $E_2 = -150\text{mV}$  y  $t_2 = 90\text{s}$ , resumidos en la TABLA VIII (pp. 97), son los más adecuados para obtener el mayor número de partículas en términos de DNP.

#### 3.4.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica.

El análisis de las muestras electrodepositadas mediante Microscopía de Fuerza Atómica consistió en un análisis detallado de topografía, rugosidad y tamaño de partícula para lo cual se realizaron diferentes barridos en la muestra.

3.4.2.3.1. Topografía. Se llevaron a cabo barridos de  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  y  $500\text{nm}$  (Figura 30). Se puede observar que a mayor escala se presentan cúmulos del material de un tamaño aproximado a  $1\mu\text{m}$  o menor, mientras que a menor escala, se aprecian las partículas, ya sea agregadas en los cúmulos o dispersas en la superficie.

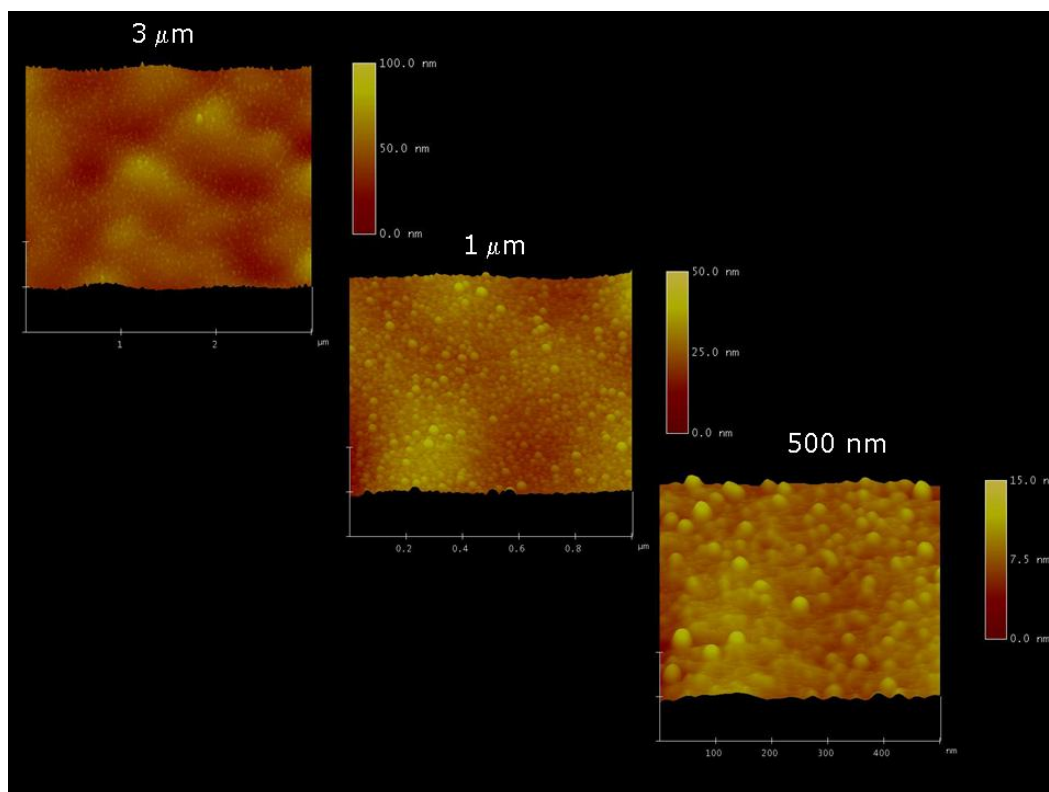


Figura 30. Imágenes de topografía comparativa de los electrodepositos de plata sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>/FTO.

El crecimiento de los cúmulos puede darse a que el depósito de partículas, si bien es aleatorio, tiene preferencia por las zonas donde ya había partículas, obedeciendo a un proceso de nucleación progresiva. La deposición de partículas se llevó a cabo de manera uniforme sobre el material semiconductor.

En la imagen de 500nm se aprecia que la morfología de las partículas tiende a ser hemiesférica tal como se espera en un proceso de electrodeposición controlado por difusión. La presencia de una dispersión de tamaño podría deberse al tipo de nucleación, que para este caso es una nucleación progresiva.

3.4.2.3.2. Rugosidad. La TABLA IX corresponde a los parámetros de rugosidad de la muestra. Se puede observar como la rugosidad promedio de la muestra disminuye conforme al tamaño de barrido, como se espera. La variación presente en la altura máxima ( $Z_{range}$ ) dependiendo del tamaño del barrido también es esperada, ya que a menor área de análisis se eliminan el factor de desnivel provocado por los cúmulos, dando origen a datos de las partículas solamente.

La rugosidad media ( $Ra$ ) es el cálculo del promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de las alturas en la superficie con respecto al plano de la media. La rugosidad  $RMS$  se calcula por medio del promedio cuadrático medio de las desviaciones de las alturas en la superficie con respecto al plano de la media. Estos valores indican el grado de rugosidad de la superficie, observándose en los datos que la rugosidad disminuye, es decir, la superficie tiende a ser más similar al plano de la media.

TABLA IX  
PARÁMETROS DE RUGOSIDAD ESTIMADOS PARA UN  
ELECTRODO DE Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO CON PARTÍCULAS  
DE PLATA POR EL MÉTODO DE DPP

	Barrido	Valor
$Z_{range}$	3 $\mu$ m	41.345 nm
	1 $\mu$ m	17.443 nm
	500nm	6.532 nm
$RMS$	3 $\mu$ m	4.98 nm
	1 $\mu$ m	1.949 nm
	500nm	0.678 nm

<i>Ra</i>	3 $\mu$ m 1 $\mu$ m 500nm	1.903 nm 1.528 nm 0.516 nm
Área superficial	3 $\mu$ m 1 $\mu$ m 500nm	9.187 $\mu$ m <sup>2</sup> 1.023 $\mu$ m <sup>2</sup> 250920 nm <sup>2</sup>
<i>Kurtosis</i>	3 $\mu$ m 1 $\mu$ m 500nm	3.474 3.509 4.595
<i>Skewness</i>	3 $\mu$ m 1 $\mu$ m 500nm	0.424 0.230 0.413
Altura Máx. Prom.	3 $\mu$ m 1 $\mu$ m 500nm	6.886 nm 2.911 nm 1.339 nm

Como se comentó en la sección 3.2.3.2.1., los parámetros de *Kurtosis* y *Skewness* son parámetros adimensionales que indican características de la distribución de picos y valles en la superficie, así como de su simetría, respectivamente. Para el caso de valores positivos mayores a cero en el parámetro de *Skewness*, se determina que la superficie tiene más picos que valles, como es de suponerse por la presencia de las partículas.

El aumento del valor de *Kurtosis*, con valores mayores a 3, en el barrido de 500nm con respecto a los valores en los otros dos barridos, indica que existe una mayor variabilidad en los valores de altura posibles en la superficie, debido a la presencia más evidente de las partículas.

3.4.2.3.3. Tamaño de partícula. En la Figura 31 se presenta una imagen con las densidades de probabilidad del tamaño de partícula de acuerdo a altura y

diámetro, correspondientes a cada tamaño de barrido. Los resultados obtenidos se resumen en la TABLA X.

Se puede observar que el intervalo de valores de diámetro y de altura es mayor en el barrido de  $3\mu\text{m}$  en comparación a los barridos de  $1\mu\text{m}$  y  $500\text{nm}$ , ya que en el primero se toman en cuenta los cúmulos presentados. Sin embargo, en los estudios realizados a los barridos de  $1\mu\text{m}$  y  $500\text{nm}$ , las distribuciones de tamaño son más uniformes.

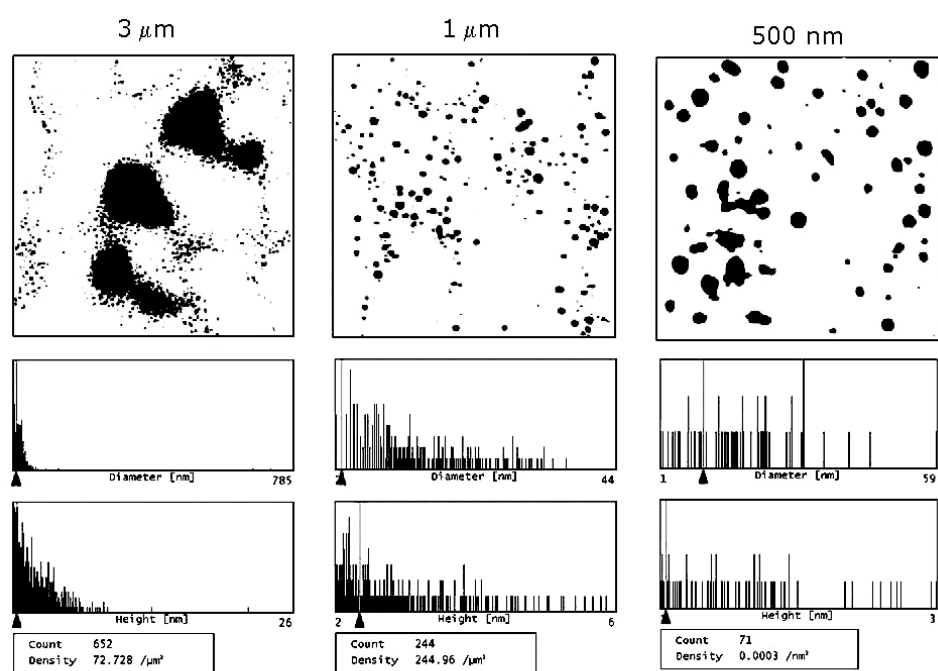


Figura 31. Imagen correspondiente a la caracterización de tamaño de partícula de los electrodos de  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$  a diferentes barridos.



TABLA X

VALORES DE TAMAÑO DE PARTÍCULA ESTIMADOS PARA UN ELECTRODO Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO A DIFERENTES TAMAÑOS DE BARRIDO

	Barrido	Media	Mínimo	Máximo	Desviación Estándar ( $\sigma$ )
Altura (nm)	3 $\mu$ m	4.210	2.351	26.445	1.989
	1 $\mu$ m	3.054	2.180	5.947	0.836
	500nm	1.570	0.936	3.187	0.574
Área (nm <sup>2</sup> )	3 $\mu$ m	2434.3	34.332	484222	28467
	1 $\mu$ m	218.97	3.815	1506.8	239.87
	500nm	333.92	0.954	2767.6	420.096
Diámetro (nm)	3 $\mu$ m	25.003	6.612	785.19	49.743
	1 $\mu$ m	14.346	2.204	43.801	8.544
	500nm	17.632	1.102	59.361	10.689
Largo (nm)	3 $\mu$ m	35.192	8.286	1.204	77.133
	1 $\mu$ m	18.785	2.762	68.331	11.148
	500nm	21.859	1.381	105.91	15.548
Ancho (nm)	3 $\mu$ m	19.330	8.286	696.46	38.095
	1 $\mu$ m	11.695	2.762	31.020	7.283
	500nm	14.175	1.381	41.331	8.258

El número de partículas detectadas para cada barrido disminuye conforme al tamaño de barrido dado que hay menos partículas que contar. Sin embargo, la densidad por área mayor es detectada en el barrido de 1 $\mu$ m, dando explicación a este caso como la densidad por área más representativa de acuerdo al tamaño de barrido, pues cuando el barrido es grande, los cúmulos afectan en el conteo, y cuando el barrido es pequeño, se descartan posibles lugares con mayor densidad que el que se escogió.

Para los barridos de 1 $\mu$ m y 500nm, la información promedio de las partículas es similar (TABLA X, pp. 103), por lo que se puede considerar que estos datos pertenecen a las partículas depositadas. Considerando que el barrido de 1 $\mu$ m es más representativo en densidad de partículas por área, se propone que estos valores obtenidos sean tomados como la morfología propia de la partícula.

### 3.4.3 Crecimiento Desacoplado y Nucleación Difusional

El cuestionamiento siguiente en la investigación fue el de determinar si los resultados obtenidos pueden ajustarse de forma razonable a un esquema teórico propuesto. Recientemente, Penner (2002) abordó el comportamiento del proceso de electrodeposición de partículas metálicas en el límite desacoplado. Básicamente, para favorecer un depósito aislado de partículas, es necesario encontrar las condiciones adecuadas para enfatizar un proceso de depósito controlado por difusión durante la etapa conocida como nucleación. Ya que el radio  $r$  de la partícula en crecimiento se encuentra en función del tiempo, por lo cual podemos escribirla como  $r(t)$  [Liu y Penner, 2002].

$$r(t) = \left[ \frac{2DC^*M_w t}{\rho} \right]^{1/2} \quad (35)$$

En un proceso controlado por difusión, este radio es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de depósito (ecuación (35), pp. 104). Aquí,  $D$  representa el coeficiente de difusión del ión metálico,  $C^*$  es la concentración en disolución del ión electroactivo,  $M_w$  es el peso atómico del metal y  $\rho$  es su densidad. Para lograr un depósito controlado por difusión, se debe reducir la concentración de iones plata que se encuentran próximos a los núcleos ya depositados. Esto se logra mediante la aplicación de un sobrepotencial para asegurar una región de agotamiento alrededor de la partícula metálica y por lo tanto, evitando el acoplamiento difusional. Esto se llevó a cabo en este trabajo incrementando el potencial catódico de depósito, como se indica en la TABLA VIII y se ilustra en la Figura 26(b), en donde la densidad de partícula (DNP) se incrementa de forma significativa de -300 a -400mV. Por otra parte, el control de los depósitos vía cinética de reacción se logra por la imposición de un sobrepotencial bajo y el radio de partícula se caracteriza por una dependencia lineal con la corriente impuesta.

Sin embargo, bajo condiciones de sobrepotencial bajo y tiempos de depósito relativamente largos (100-200s vs. 50-150ms), existen limitaciones de convección térmica para el seguimiento de un mecanismo cinético o difusional de depósito.

Como han señalado Liu y Penner (2000) y Liu *et al.* (2001), la consideración de un mecanismo de crecimiento lento es preferible, y se conoce como el

modelo de Corriente Total Constante (CTC, por sus siglas en inglés correspondientes a *Constant Total Current*).

En este modelo ya no se considera la región de agotamiento debido a la imposición de un sobrepotencial moderado para inducir el crecimiento de núcleos pre-existentes y debido a que una distancia considerable entre núcleos se favorece en la etapa de nucleación debido a la capa de agotamiento que se ha formado, en la siguiente etapa (crecimiento) se logra un crecimiento desacoplado de las partículas, evitando así la formación de agregados metálicos o incluso películas delgadas sobre el sustrato. Este modelo de CTC se representa de la mejor manera utilizando ecuación (36) [Liu y Penner, 2000]

$$r(t) = \left[ \frac{3 i_{dep} t M_w}{2 z \pi \rho F N} \right]^{1/3} \quad (36)$$

en donde  $r$  es el radio de partícula,  $i_{dep}$  representa la corriente de depósito que favorece un crecimiento lento con el modelo CTC,  $z$  es el número de transferencia de electrones (equiv/mol),  $F$  es la constante de Faraday (96485 C/equiv) y  $N$  es la densidad de número de partículas (DNP, número de partículas/ $\mu\text{m}^2$ ). En la Figura 32 se muestra una gráfica de los modelos difusionales así como el de CTC, obedeciendo a las ecuaciones anteriormente descritas para este utilizando nuestras condiciones experimentales,  $i_{dep}$  se fijó en  $250\mu\text{A}$  (corriente estacionaria observada en la etapa de crecimiento) y  $D_{Ag^+}$

se considero como  $1.35 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  según datos reportados previamente [Poroshkov y Gurin, 1995].

Se muestra el comportamiento del tamaño de partícula en un proceso de depósito difusional en la etapa de nucleación y desacoplado en el período de crecimiento para una disolución 1mM de iones plata. Las líneas punteadas representan un régimen difusional de nucleación (ecuación (35)). Las tres curvas sólidas corresponden al modelo CTC (ecuación (36)) para valores de DNP de 1, 2.5 y 5 partícula/ $\mu\text{m}^2$ , implicando que este modelo logra un mayor número de núcleos depositados con un tamaño de partícula pequeño.

De acuerdo al modelo de crecimiento difusional, se depositaron partículas aisladas que variaron entre 40-60nm (con tiempos de nucleación entre 50 y 150ms) y se permitió un crecimiento desacoplado y lento a sobrepotenciales bajos. El radio alcanzado después de este crecimiento estuvo dentro de los 120-200nm con tiempos de crecimiento de 100s y una densidad de partículas de 1-5 partícula/ $\mu\text{m}^2$ .

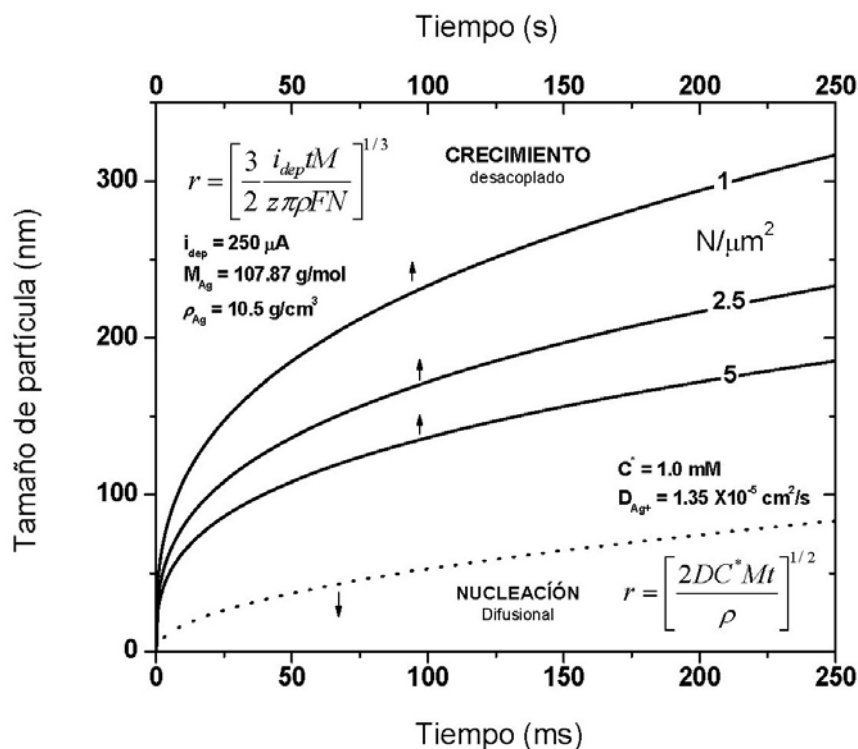


Figura 32. Tamaño de partícula en función del tiempo de depósito para un proceso de nucleación gobernado por difusión y un tiempo de crecimiento desacoplado para una disolución 1mM de  $Ag^+$ . Las líneas punteadas representan una nucleación difusional (ecuación 35). Las tres curvas sólidas representan al modelo CTC (ecuación 36) para una densidad de partícula promedio (DPA) de 1, 2.5 y 5 partícula/ $\mu m^2$  [Dávila-Martínez *et al.*, 2006].

Cabe mencionar la disminución de densidad observada hasta de 1 partícula/ $\mu m^2$  a un valor de sobrepotencial de -500mV y 150ms durante la etapa de nucleación. Este valor de sobrepotencial estaba sobre los límites del proceso de depósito por métodos electroquímicos ya que bajo estas condiciones se observó un daño a la superficie de  $TiO_2$ , por lo cual la adhesión de las partículas de plata se ve evidentemente disminuida. Sin embargo, un sobrepotencial de -400mV resulta ser el más adecuado para obtener depósitos

uniformemente distribuidos en la superficie de interés, lo cual fue el objetivo principal de esta modificación de los cátodos para estudios posteriores.

#### 3.4.4 Estudio del Proceso de Crecimiento de las Partículas

Es conveniente la elección de condiciones experimentales alternas para el proceso de crecimiento ya que bajo variaciones de  $E_2$  y  $t_2$ , se espera obtener un tamaño de partícula menor. A partir de los resultados obtenidos con las condiciones para el proceso de nucleación, se modificaron las condiciones del proceso de crecimiento hacia valores de sobrepotencial menos negativos y durante períodos más cortos: valores de  $E_2$  de -100 y -140mV, así como valores de  $t_2$  de 30 y 70s, enfatizando que las condiciones de crecimiento ( $E_2$  y  $t_2$ ) utilizadas en el diseño anterior fueron de -150mV y 90s respectivamente. Las condiciones de nucleación para un segundo conjunto de estudios fueron -500mV y 50ms, debido a la formación de un DPP menor, aunque mayor que a -400mV. Si el período de crecimiento es menor, se podría inducir un tamaño de partícula más controlado. Con esto se refiere a un conjunto de valores mínimos para la nucleación [Subramanian *et al.*, 2001; Ueda *et al.*, 2002], de tal suerte que para valores por debajo no se observe la formación de partículas. Resulta de especial importancia la determinación de las características para cada sistema en particular que intente depositar partículas en una superficie. Por lo tanto, un número suficiente de valores para evitar este umbral debe estudiarse.

Para confirmar observaciones por SEM, las curvas corriente-potencial se analizaron. Éstas deben mostrar una diferencia significativa de los procesos de nucleación y crecimiento, así como de la formación de aglomerados o películas delgadas, lo cual puede obtenerse por el método de DPP.

Las curvas en la Figura 33, correspondientes a los experimentos etiquetados 1 a 9, tienen valores determinados de potencial y tiempo de crecimiento ( $E_2 = -150\text{mV}$  y  $t_2=90\text{s}$ ) y difieren en los sobrepotenciales y tiempos de nucleación ( $E_1$  y  $t_1$ ), como se detalla en la TABLA XI (pp. 111). La densidad de corriente promedio se calculó durante el período de crecimiento y la cantidad de plata depositada se estimó por coulombimetría [Bard y Faulkner, 2001].

La diferencia de potencial en la Figura 33(c)  $|E_1 - E_2|$  enfatiza la separación o desacoplamiento de los dos procesos debido a la imposición de un potencial de nucleación mayor, indicando una cantidad considerable de partículas depositadas, con tamaños menores a las primeras, resultados congruentes con lo que discuten Plieth *et al.* (1999).



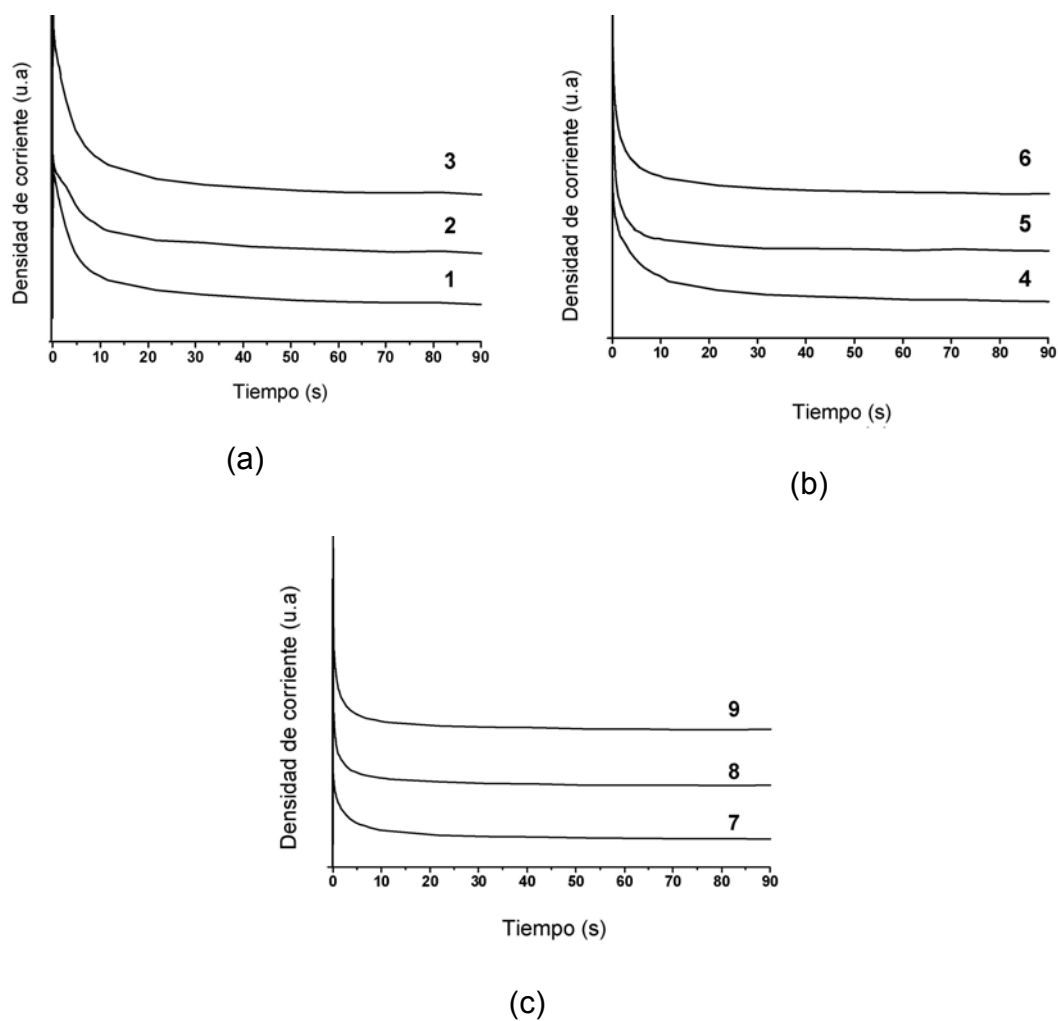


Figura 33. Curvas amperométricas de los experimentos 1 a 9 bajo condiciones de crecimiento  $E_2 = -150\text{mV}$  y  $t_2 = 90\text{s}$ .

TABLA XI

DENSIDAD DE CORRIENTE PROMEDIO Y CARGA OBTENIDAS PARA LOS ELECTRODEPÓSITOS DE PLATA EN LA SUPERFICIE DE  $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{VIDRIO}$  BAJO CONDICIONES FIJAS DE  $E_2$  Y  $t_2$

Experimento	$E_1$ (mV), $t_1$ (ms)	$j^*$	$j_{max}^{**}$	$Q$ (mC)
1 (Fig. 32a)	-300, 50	0.34	0.35	5.53
2 (Fig. 32a)	-300, 100	0.23	0.26	4.61
3 (Fig. 32a)	-300, 150	0.42	0.52	6.85
4 (Fig. 32b)	-400, 50	0.33	0.59	5.89

5 (Fig.32b)	-400, 100	0.37	0.74	3.02
6 (Fig. 32b)	-400, 150	0.39	0.63	4.50
7 (Fig. 32c)	-500, 50	0.33	0.72	4.50
8 (Fig. 32c)	-500, 100	0.36	1.04	4.44
9 (Fig. 32c)	-500, 150	0.49	1.37	4.27

\*La densidad de corriente promedio se midió durante el periodo de crecimiento ( $mA \cdot cm^{-2}$ ). \*\*Medida al inicio del proceso ( $mA \cdot cm^{-2}$ ).

El proceso de desacoplamiento representa un efecto de interrupción, inducido por una diferencia entre los dos sobrepotenciales impuestos. El sobrepotencial de -400mV se consideró el más adecuado para el depósito desacoplado de las partículas en congruencia con Liu y Penner (2000) y Liu *et al.* (2001), a pesar de que los valores de  $Q$  y  $j$  son menos dependientes de las condiciones de nucleación a -500mV ya que éste último puede ser muy alto, el cual podría llevar a una eventual coalescencia de partículas ya que el pulso de crecimiento estaría regido por difusión.

También debe considerarse que los valores de densidad de corriente,  $j_{max}$ , son mayores a -500mV (experimentos 7, 8 y 9, TABLA XI, pp. 111), pero estos resultados pueden deberse a la imposición de un sobrepotencial suficientemente alto para promover este comportamiento, tomando lugar un control cinético de reacción al inicio del proceso.

Asimismo, los valores de DPA muestran menor diferencia a -400mV que en los otros dos casos, como se muestra en la TABLA VIII, aunque los valores de RSD podrían llevar a conclusiones ambiguas sobre los resultados obtenidos.

La Figura 34 muestra las condiciones del proceso de crecimiento con valores de sobrepotenciales bajos  $E_2$  de -100 y -140mV, y períodos  $t_2$  de 30 y 70s (experimentos 10 a 13, TABLA XII).

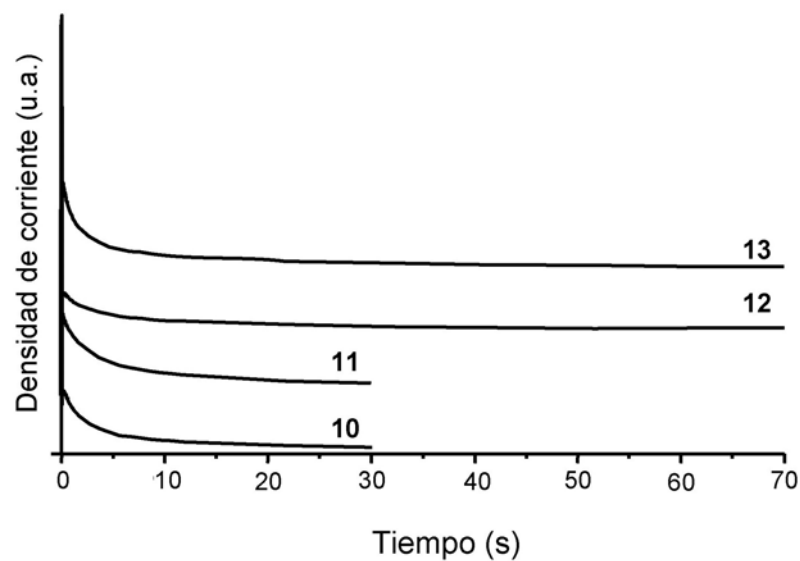


Figura 34. Curvas amperométricas de los experimentos 10 a 13.

Los valores calculados de  $Q$ ,  $j$ , y  $j_{max}$  se muestran en la TABLA XII. De acuerdo a los valores de  $Q$  y  $j$  que se muestran en esta tabla puede proponerse que existe un efecto sinérgico de tanto el sobrepotencial así como el tiempo utilizados en el experimento 11 y 12.

TABLA XII

DENSIDAD DE CORRIENTE PROMEDIO Y CARGA OBTENIDAS PARA  
LOS ELECTRODEPÓSITOS DE PLATA EN LA SUPERFICIE  
BAJO CONDICIONES FIJAS DE  $E_1$  Y  $t_1$

Experimento	$E_2$ (mV), $t_2$ (s)	$j$ (mA·cm <sup>-2</sup> )*	$j_{max}$ (mA·cm <sup>-2</sup> **	$Q$ (mC)
10 (Figura 33)***	-100, 30	0.324	1.91	3.01
11 (Figura 33)***	-140, 30	0.405	1.08	4.24
12 (Figura 33)***	-100, 70	0.205	1.01	3.69
13 (Figura 33)***	-140, 70	0.434	1.39	5.19

\*La densidad de corriente promedio se midió durante el período de crecimiento. \*\*Medida al inicio del proceso. \*\*\* Figura 33, pp. 111.

Los valores de densidad de corriente constante son máximos para  $E_2 = -140$ mV, indicando una mayor cantidad de carga pasada, y por lo tanto, material depositado. Sin embargo, los resultados obtenidos en el experimento 10 implican un control cinético de la reacción debido al pico de corriente observada al inicio del experimento es el valor máximo observado para este conjunto de experimentos, lo cual está en buen acuerdo con el hecho que los regímenes cinéticos toman lugar durante períodos cortos y a valores bajos de sobrepotencial, independientemente de la concentración en el seno (experimento 12, TABLA XII).

### 3.5 NATURALEZA DE LAS INTERACCIONES ELECTROQUÍMICAS DEL CO<sub>2</sub> CON SUPERFICIES DE TiO<sub>2</sub>/FTO y Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO

Se realizó un estudio de EIS utilizando como  $E_W$  los electrodos preparados y caracterizados de TiO<sub>2</sub>/FTO y Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO, como  $E_{REF}$  un electrodo Ag|AgCl y como  $E_{AUX}$  una placa de platino. Se manejó un pulso sinusoidal de 5mV ( $E_{CA}$ ) y un intervalo de frecuencias de 100mHz a 100kHz. No fue posible realizar el barrido desde frecuencias más bajas, como por ejemplo desde 10mHz debido a que los datos experimentales obtenidos carecieron de significado por efectos de convección de la disolución electrolítica, como se ha observado anteriormente [Donne y Kennedy, 2004]. Las diferencias observadas en el comportamiento electroquímico del electrodo poroso (en este caso de TiO<sub>2</sub>) en contacto con un electrolito redox en función del potencial interfacial  $E_{CD}$  se deben a que a que los valores de resistividad y de reactividad de la superficie porosa se ven afectados por dicho  $E_{CD}$  [Fabregat-Santiago *et al.* 2002]. Los cambios en el comportamiento se vieron reflejados en diferencias en la resistencia al transporte electrónico a través del TiO<sub>2</sub> ( $R_1$ ), resistencia al transporte iónico en la interfase TiO<sub>2</sub>-electrolito ( $R_3$ ), así como en la interfase Ag-electrolito ( $R_4$ ), así como al comportamiento de los elementos de fase constante ( $CPE$ ) identificados [Bisquert *et al.*, 2000, Fabregat-Santiago, 2002].

Debido a que los datos experimentales pueden ajustarse a una gran variedad de circuitos, los resultados de impedancia obtenidos se ajustaron a un modelo con las características que describieron a cada situación de la mejor

forma, tomando en cuenta por ejemplo las capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  (electrodo poroso, elemento  $X$ ) y por ende el posible contacto de la disolución electrolítica con el FTO y la asignación de un  $CPE (Q,n)$  que implica la presencia de capacitancias dispersas [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002], así como las interfases mencionadas en el párrafo anterior. Para cada situación se hicieron modificaciones pertinentes al circuito equivalente para ajustar los datos de la mejor manera posible.

El criterio que más se tomó en cuenta para adecuar un circuito equivalente a un sistema, fue el de calcular la bondad del ajuste de los datos experimentales a través de chi-cuadrada ( $\chi^2$ ). Este valor toma en cuenta la sumatoria de todos los mínimos cuadrados de cada parámetro y los minimiza. Se aceptaron valores de  $\chi^2$  del orden de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  para considerar un buen ajuste de los parámetros experimentales al circuito equivalente. Hubo casos en los cuales este parámetro no pudo hacerse menor a  $10^{-3}$  o bien no se pudo ajustar. Esta situación ocurrió principalmente a valores de potencial interfacial entre 0 y -0.3V vs. Ag|AgCl. Además, se consideró como máximo un porcentaje de error (%error) del 4.6% de los parámetros en forma individual para su consideración, según los criterios en el paquete de simulación utilizado, tal y como se describe en el Apéndice D [Boukamp, 1989].

Para cada uno de los electrodos, el  $E_{CD}$  aplicado causó que el sistema se ajustara a diferentes circuitos, razón por la cual se dividió el estudio de un

mismo sistema en regiones, indicando y explicando el circuito equivalente que se ajusta de forma más congruente a la situación física estudiada. Los resultados del ajuste de datos (simulación) para cada experimento realizado se explican con detalle en el Apéndice E.

### 3.5.1 Comparación de los Voltamperogramas Cíclicos

Previo a la discusión de los resultados obtenidos por EIS, se muestra una comparación de los voltamperogramas cíclicos (VC) promedio de los electrodos sintetizados (ver Sección 2.1.1, pp. 27) en disoluciones saturadas de  $N_2(g)$  y de  $CO_2(g)$  con los electrodos utilizados con la finalidad de detectar los diferentes eventos observados en cada caso en función de cambios en la densidad de corriente durante el barrido de potencial, así como la respuesta del sistema electroquímico frente al proceso de modificación del electrodo con las partículas de plata. El barrido de potencial para ambos electrodos ( $TiO_2/FTO$  y  $Ag-TiO_2/FTO$ ) se hizo en un intervalo de potencial desde 0 hasta  $-0.9V$  vs.  $Ag|AgCl$ , en las dos disoluciones (con  $N_2$  y con  $CO_2$ ). Debido a los eventos encontrados en la sección 3.4.1 (Figura 26, pp. 89, y 27, pp. 91), se decidió comenzar el primer ciclo a un potencial de  $-0.3V$  vs.  $Ag|Cl$ , tomando en cuenta que alrededor de esos valores están  $E_{i=0}$  y  $E_{CRIT}$ , buscando de esta forma no afectar la superficie.

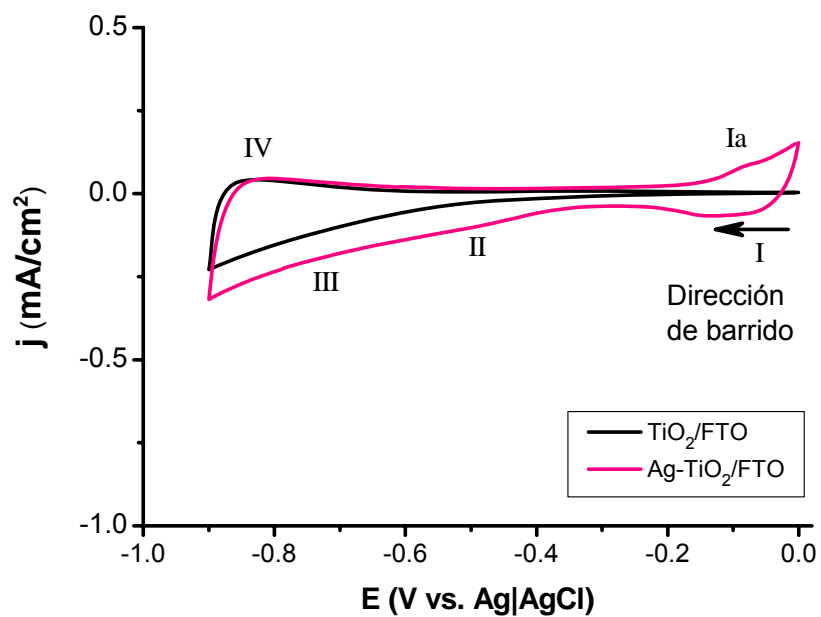
En la Figura 35(a) (pp. 119) se muestran los VC promedio del segundo ciclo correspondientes a una disolución saturada de  $N_2(g)$ , con el electrodo de

TiO<sub>2</sub>/FTO (curva negra) así como del electrodo modificado Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO (curva rosa), mientras que en la Figura 35(b) se muestran los VC promedio del segundo ciclo de los electrodos en una disolución saturada de CO<sub>2</sub>(g) con ambos electrodos.

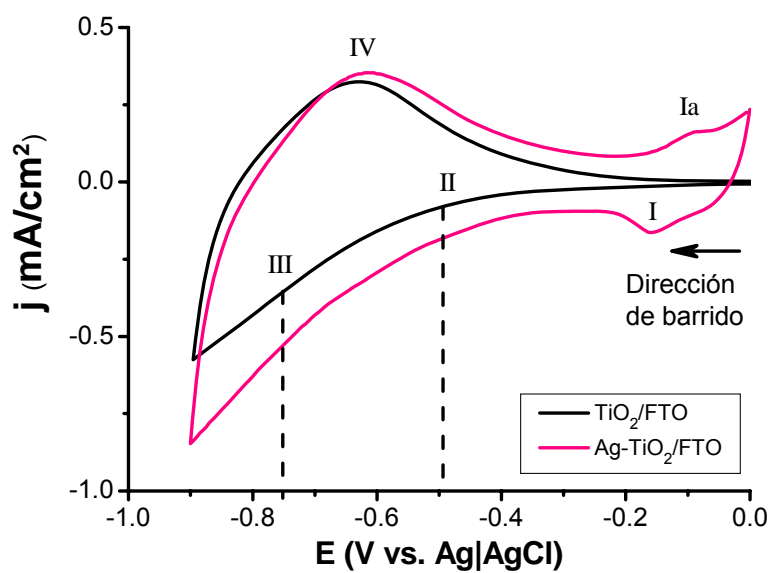
En el evento (I) para el electrodo modificado, el aumento de la densidad de corriente con respecto al electrodo original se podría atribuir a un par redox (I-Ia) de oxidación-reducción de la plata, como se comenta posteriormente.

En el evento (II) se observa una densidad de corriente superior para el electrodo modificado para ambas disoluciones, razón por la cual esta densidad de corriente se podría atribuir a la presencia de la plata, por ejemplo, como un inicio de reducción de la superficie electródica, como está marcado en el evento III, a -0.72V (TABLA XIII, pp. 121). En este último, también se consideran los eventos de la evolución de hidrógeno así como la reducción de la superficie semiconductor [Monnier *et. al.*, 1980; Tinnemans *et. al.*, 1983]. A este potencial se observa, con el electrodo de Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO, un incremento en la densidad de corriente, lo cual indica que la presencia de las partículas de plata favorecen los eventos de reducción.





(a)



(b)

Figura 35. Voltamperogramas Cíclicos comparativos de los electrodos de TiO<sub>2</sub>/FTO y de Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO en disoluciones saturadas de (a) N<sub>2</sub>(g) y (b) CO<sub>2</sub>(g). E<sub>REF</sub>: Ag|AgCl, E<sub>AUX</sub>: Pt(s), v<sub>B</sub> = 250mV/s.

En el evento (IV) se considera la reoxidación de las especies que pudieron haberse oxidado en III y posiblemente en I y II (Figura 35, pp. 119). El par redox I-Ia corresponde a eventos que tienen lugar por efecto de la modificación, ya que en el electrodo de TiO<sub>2</sub>/FTO no se observa un evento faradaico de importancia. El pico I<sub>a</sub> podría corresponder a la redisolución de las partículas depositadas, con la reacción  $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag^0$ , y el I a la reacción inversa, tal y como se muestra en la Figura 26 (pp. 89) [Dávila-Martínez *et al.*, 2006].

En el caso de la disolución saturada de CO<sub>2</sub>(g) se muestran en la Figura 35(b) (pp. 119) se identifican los mismos puntos, sin embargo, en la disolución saturada con CO<sub>2</sub>(g) se observa un incremento en la densidad de corriente, tanto en presencia como en ausencia de plata, lo que entonces puede aducir a una interacción electroquímica del CO<sub>2</sub> con la superficie, aunando los procesos faradaicos correspondientes a la disolución de N<sub>2</sub>(g).

Cabe mencionar el cambio en los valores de potencial en el evento IV, posiblemente debido al CO<sub>2</sub> ( $\Delta E \approx 20\text{mV}$ ). Los valores obtenidos de potencial y densidad de corriente se muestran en la TABLA XIII.

TABLA XIII

COMPARACIÓN DE VALORES DE EVENTOS REDOX PARA  
LOS ELECTRODOS DE  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  Y  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$  EN  
DISOLUCIONES SATURADAS DE  $\text{N}_2(\text{g})$  Y  $\text{CO}_2(\text{g})$

Evento	$E$ (V, vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )	$\text{TiO}_2/\text{FTO}$		$\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$	
		$j^* (\text{mA}/\text{cm}^2)$		$j^* (\text{mA}/\text{cm}^2)$	
		$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
I	-0.13	0.0	X	-0.13	X
	-0.16	X	-0.006	X	X
II	-0.49	-0.02	-0.07	-0.19	-0.39
III	-0.72	-0.11	X	-0.29	X
	-0.67	X	-0.24	X	-0.63
IV	-0.84	0.04	X	X	X
	-0.81	X	X	0.06	X
	-0.63	X	0.33	X	X
	-0.61	X	X	X	0.42
Ia	-0.09	0.004	X	X	X

Cabe mencionar que en el intervalo de potenciales de 0 a -0.3V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  existe una densidad de corriente con el electrodo  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ , lo cual no ocurre con el electrodo  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ . Por esta razón, se eligió un intervalo de potencial interfacial ( $E_{CD}$ ) para el electrodo modificado desde -0.3 hasta -1.2V en la parte de EIS, ya que la presencia de estos procesos observados podrían llevar a una explicación errónea del comportamiento de los parámetros que se pretenden estudiar.

En la TABLA XIV se comparan los valores de densidad de corriente correspondientes en función del  $E$  con la finalidad de asociarlos a cambios con la resistencia al transporte de carga ( $R_t$ ) al aplicar el potencial interfacial ( $E_{CD}$ ), parámetros que se discutirá en las secciones siguientes, ya que éste debe ser congruente a los valores que se obtuvieron por medio de Voltamperometría Cíclica (TABLA XIII, pp. 121).

TABLA XIV

COMPARACIÓN DE VALORES DE DENSIDAD DE CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL INTERFACIAL PARA LOS ELECTRODOS DE  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  Y  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$  EN DISOLUCIONES SATURADAS DE  $\text{N}_2(\text{g})$  Y  $\text{CO}_2(\text{g})$

$E(\text{V})$	$\text{TiO}_2/\text{FTO}$ $-j(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$		$\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ $-j(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	
	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
0.0	4	5	197	294
-0.1	0.6*	10	77*	139*
-0.2	2	17	55*	144*
-0.3	7	25	44*	120*
-0.4	15	42	65	147
-0.5	27	83	114	233
-0.6	56	160	159	367
-0.7	99	274	211	538
-0.8	154	440	277	788
-0.9	228	575	379	1060

\* Se observa una disminución de la densidad de corriente con respecto al  $E$  anterior.

### 3.5.2 Electrodo de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$

En esta sección se describen las interacciones electroquímicas del sistema electroquímico conformado por un cátodo de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , primeramente en una disolución acuosa saturada con  $\text{N}_2(\text{g})$  para después realizar una comparación con los resultados obtenidos en la disolución saturada con  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

#### 3.5.2.1. Electrolito soporte saturado de $\text{N}_2(\text{g})$ .

En este sistema electroquímico se identifican dos regiones. La Región 1 va de valores de  $E_{CD}$  de 0 hasta  $-0.4\text{V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ , y se ajusta a un modelo  $R(QX)$ , el cual se esquematiza en la Figura 36. La  $X$  corresponde al elemento de transmisión de línea (LT) para un electrodo poroso y la  $Q$  representa un  $CPE$  para la interfase FTO-electrolito, el cual representa la impedancia de las posibles áreas expuestas del FTO que no fueron recubiertas por  $\text{TiO}_2$ , así como a las fracturas de las capas delgadas en la etapa de sinterización (Figura 21(a), pp. 76).

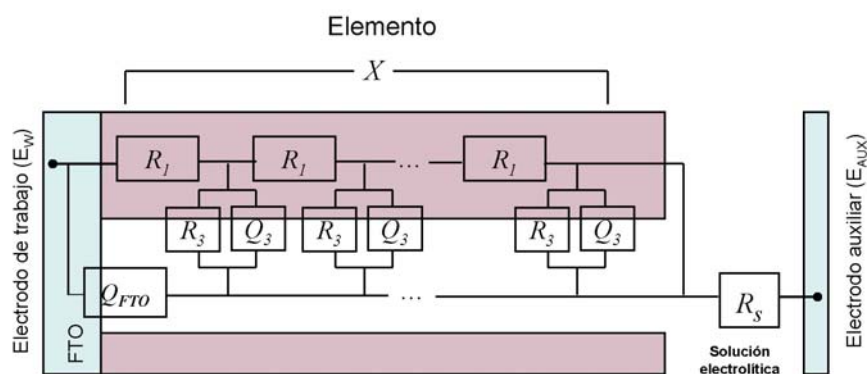


Figura 36. Esquema del circuito equivalente  $R(QX)$ .

En la Figura 37 se muestra un gráfico de Nyquist donde se observan curvas de impedancias muy altas que asemejan al inicio de un semicírculo que no alcanza a formarse. En estos resultados se observa una disminución en los valores de impedancia a medida de que se hace más negativo el potencial interfacial, indicando una disminución de la resistencia al transporte iónico a bajas frecuencias ( $R_t$ ), como se discutirá más adelante.

Por ejemplo, a  $-0.2V$  vs.  $Ag|AgCl$  la parte real de  $Z$  ( $Z_{real}$ ) está dentro del intervalo de  $0$  a  $70000\Omega$  y la imaginaria ( $-Z_{imag}$ ) dentro de  $0$  a  $300000\Omega$ , mientras que a  $-0.6V$   $Z_{real}$  está dentro del intervalo de  $0$  a  $10000\Omega$  (7 veces menor que la  $Z_{real}$  anterior) y  $-Z_{imag}$  dentro de  $0$  a  $75000\Omega$  (4 veces menor que la  $-Z_{imag}$  anterior).

Cabe mencionar que los valores de la parte imaginaria de impedancia son mucho mayores que los de la parte real, lo cual no es común. Esto indica que la impedancia debe en gran medida a la polarización de la superficie en vez de a la resistencia de la transferencia de carga. Las formas de las curvas obtenidas son análogas a lo obtenido por el grupo de J. Bisquert, sin embargo, no se presenta esta diferencia tan grande de valores entre la parte imaginaria y la parte real de impedancia. Esto aduce principalmente a la morfología diferente del material que utilizaron, así como al espesor, que en aquel caso, es del orden de micrometros [Bisquert *et al.*, 2000; Fabregat-Santiago *et al.*, 2000].

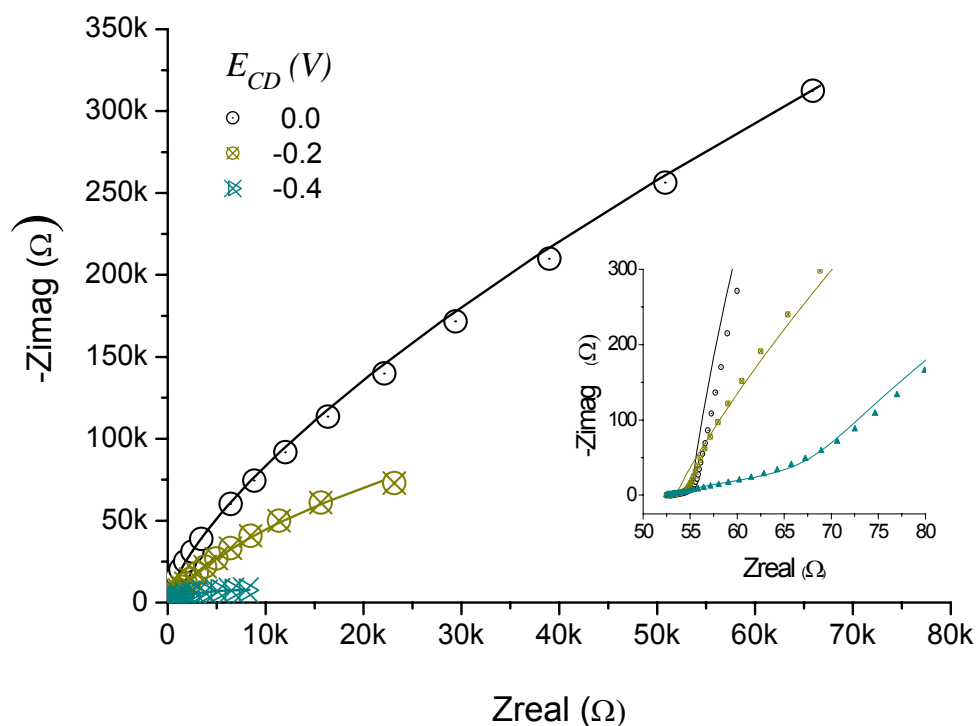


Figura 37. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito  $R(QX)$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  y  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt(s)}$  y un electrolito soporte de  $\text{KCl}$   $0.5\text{M}$  saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$ .

En el inserto, que es una ampliación del gráfico de Nyquist a altas frecuencias, donde se observa la inflexión de las curvas, características de los modelos de líneas de transmisión, indicando la separación de procesos a muy altas frecuencias (línea recta) de la transferencia de electrones en la capa delgada del  $\text{TiO}_2$  y la de bajas frecuencias (inicio del semicírculo), siendo un indicativo del proceso de transferencia de carga iónica hacia las especies electroactivas. La amplitud de este semicírculo indica una alta resistencia al transporte iónico [Bisquert *et al.*, 2000].

El gráfico de Bode (Figura 38) muestra que a potenciales poco negativos el ángulo de fase está a valores de  $75^\circ$  (forma de curva sigmoideal), lo que indica que el flujo de electrones se está empleando en cargar en buena medida la superficie del  $\text{TiO}_2$ , en vez de un proceso faradaico.

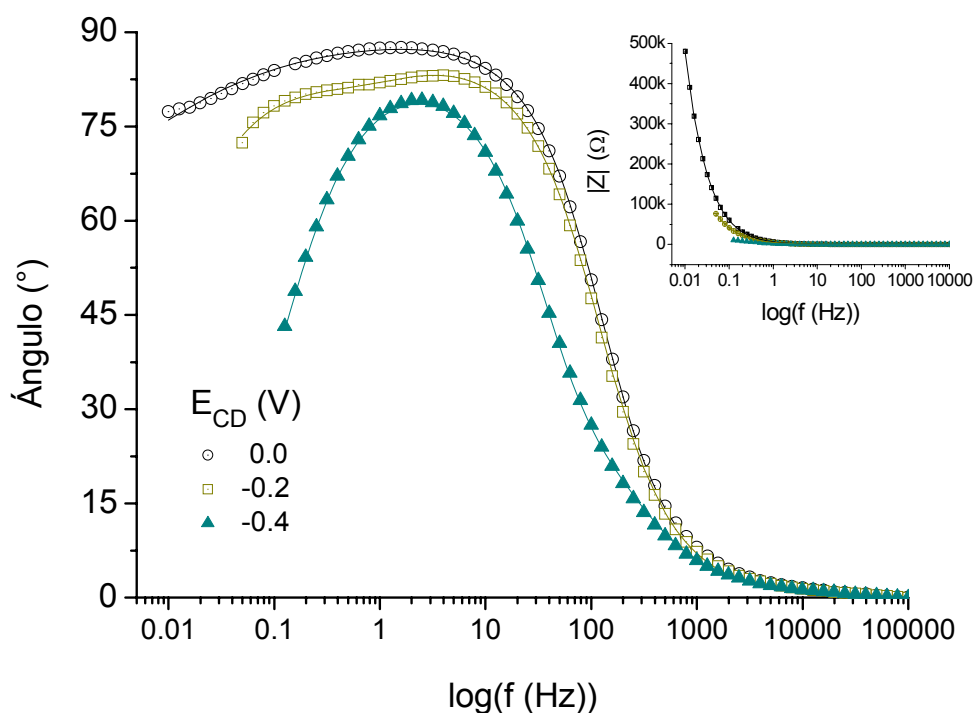


Figura 38. Gráfico de Bode para la Región 1 ajustada al circuito  $R(QX)$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  y  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt}(s)$  y un electrolito soporte de  $\text{KCl}$   $0.5\text{M}$  saturado con  $\text{N}_2(g)$ .

Sin embargo, a partir de los  $-0.4\text{V}$ , el cambio de forma de curva hacia una de tipo “campana” indica que la carga comienza a utilizarse en algo diferente a la polarización de la superficie ( $45^\circ$ ), siendo los otros dos caminos posibles el de la saturación de los estados superficiales (SS) y/o la transferencia de carga iónica hacia la especie electroactiva en disolución, tal y como se corrobora con



la disminución drástica del módulo de impedancia ( $\log |Z|$ ) a  $-0.4V$  (ver inserto) (Figura 38, pp. 126). Para este sistema, la Región 2 consistió de los potenciales interfaciales de  $-0.6$  hasta  $-1.2V$  vs.  $Ag|AgCl$ . El circuito equivalente más adecuado fue el  $RX$ , como se esquematiza en la Figura 39. Debido a que la función de impedancia varía con el potencial interfacial en una estructura porosa [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002], se encontró que en este intervalo de  $E_{CD}$  la contribución de  $Z$  (Apéndice C) de la interfase FTO-electrolito e impedimentos de transferencia electrónica de  $TiO_2$  al FTO no tienen sentido debido a flujos de corriente despreciables y los cambios esperados a altas frecuencias debido a la introducción de una resistencia al transporte iónico en la interfase  $TiO_2$ -FTO no se observó, en concordancia a lo observado por Fabregat-Santiago *et al.* (2002) con las pastas de  $TiO_2$  que utilizaron.

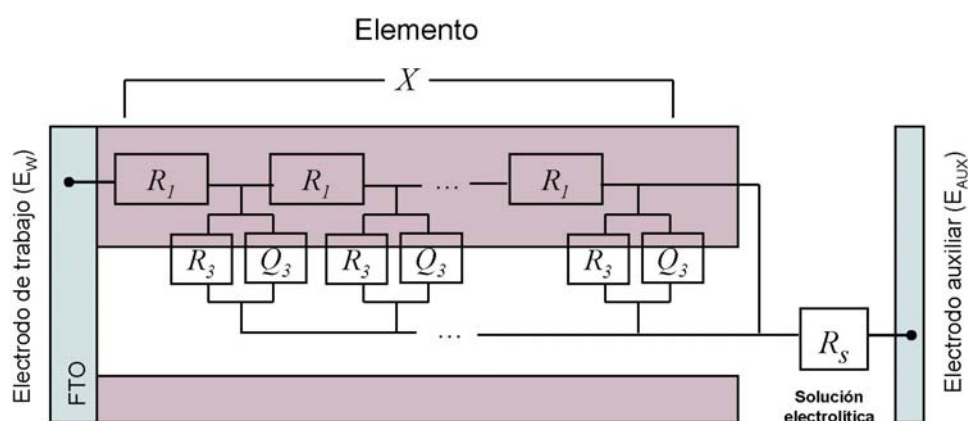


Figura 39. Esquema del circuito equivalente  $RX$ .

En la Figura 40 se muestra un gráfico de Nyquist donde se observan curvas de impedancias entre diez y cien veces menores que en la Región 1 tanto para  $Z_{\text{real}}$  como para  $-Z_{\text{imag}}$ .

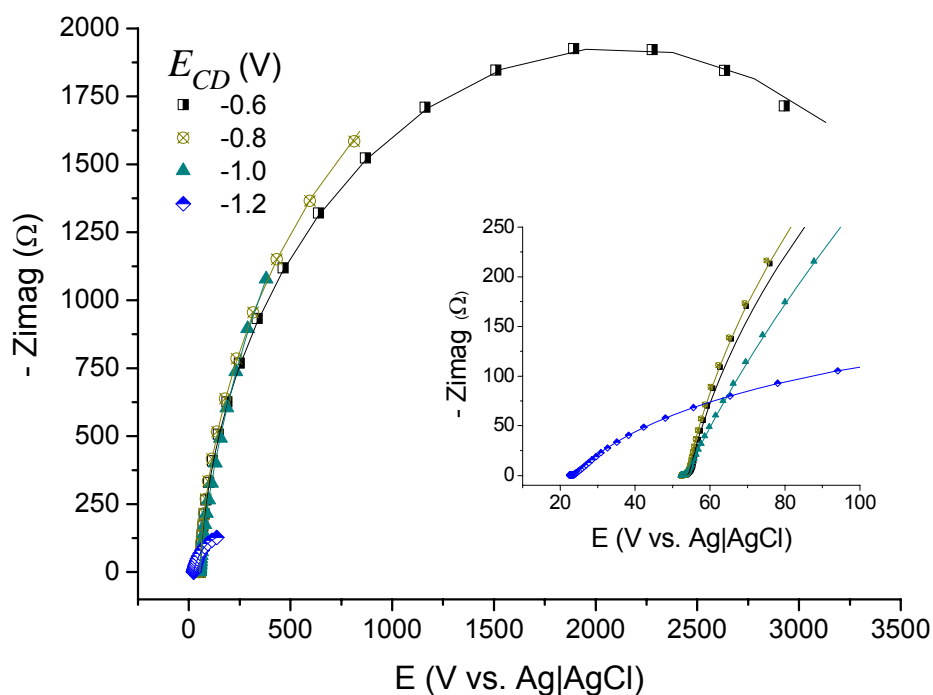


Figura 40. Gráfico de Nyquist para la Región 2 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  y  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt}(s)$  y un electrolito soporte de  $\text{KCl}$   $0.5\text{M}$  saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$ .

En la Región 1 los valores de  $|Z|$  se encuentran aproximadamente en  $10^5$ , mientras que en la Región 2 estos módulos de impedancia tienen valores aproximados a  $10^3$ , el cual también disminuye a medida que el potencial interfacial se hace más negativo, siendo muy notorio el cambio a  $-1.2\text{V}$  ( $Z_{\text{real}}$  de  $0$  a  $250\Omega$  y  $-Z_{\text{imag}}$  de  $0$  a  $125\Omega$ ), en donde casi toda esa transferencia

electrónica puede estar dando por evolución de hidrógeno. En la ampliación del gráfico de Nyquist a altas frecuencias (Figura 40, pp. 128), también observa la inflexión de las curvas, características de la función de impedancia  $Z$  para un modelo de líneas de transmisión en una superficie porosa (ecuación 25, pp.59). Asimismo, se puede observar un desplazamiento en el eje-x hacia valores menores de impedancia debido a cambios en el pH de la disolución [Bisquert et al., 2000; Fabregat-Santiago *et al.*, 2002]. El comportamiento de impedancia observado en este sistema es análogo a lo obtenido por Fabregat-Santiago *et al.*, (2002), sin embargo, los valores de impedancia obtenidos por éstos son diez veces menores tanto en la parte real como en la imaginaria a los valores de potencial intermedio (Región 2), lo cual implica un comportamiento mucho más conductor de las pastas de  $\text{TiO}_2$  bajo las condiciones de operación de aquel sistema electroquímico.

El gráfico de Bode para esta región (Figura 41) muestra que en todos los casos de potencial interfacial se observa transferencia de carga iónica ya que la forma de campana de estas curvas obedecen a un fenómeno de difusión que se está llevando a cabo en conjunto con la polarización de la superficie ( $\phi=70^\circ$ ), en concordante con la Figura 40 (pp.128). Particularmente a -1.2V, el módulo de impedancia está por debajo de los  $250\Omega$  incluso en el intervalo más bajo de frecuencias y el ángulo es casi de  $40^\circ$ , lo cual indica que el proceso de transferencia de carga iónica, de tipo difusional, ha sobrepasado el proceso de

polarización del electrodo y comienza a interactuar con la disolución electrolítica.

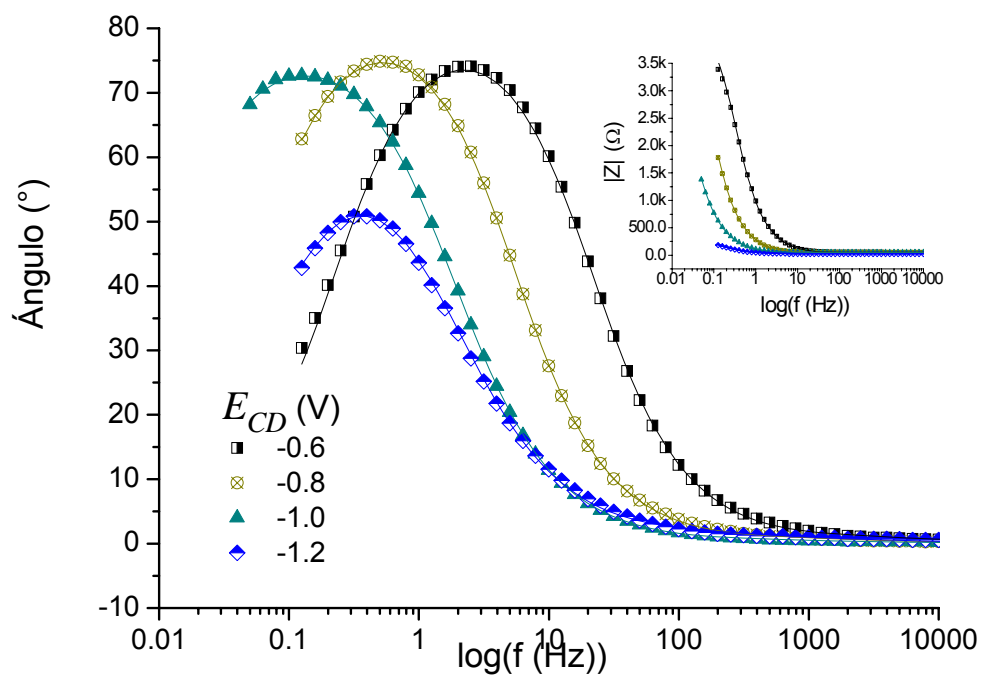


Figura 41. Gráfico de Bode para la Región 2 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $TiO_2/FTO$ ,  $E_{REF}$ :  $Ag|AgCl$  y  $E_{AUX}$ :  $Pt(s)$  y un electrolito soporte de  $KCl$  0.5M saturado con  $N_2(g)$ .

El ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente dio como resultados los elementos de circuito contenidos tanto para el modelo  $RX$  así como para el  $R(QX)$ . Los parámetros que se analizaron fueron los fenómenos de transferencia electrónica en fase sólida, es decir, a través de la película de  $TiO_2$ , denominado  $R_I$ , la interfase FTO electrolito ( $Q_{FTO}$ ,  $n_{FTO}$ ) en el caso de la

Región 1 así como en la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito, en las que participan un *CPE* y una resistencia al transporte, denominados  $Q_3$ ,  $n_3$  y  $R_3$ . (TABLA XV).

TABLA XV

PARÁMETROS INTERFACIALES ESTIMADOS EN EL AJUSTE DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO CONFORMADO POR EL ELECTRODO DE  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  EN UN ELECTROLITO SOPORTE DE KCl 0.5M SATURADO CON  $\text{N}_2(\text{g})$

$E_{CD}(\text{V})$	$\log(R_1 (\Omega))$		$\log(R_3 (\Omega))$	$\log(Q_3(\text{F}))$	%err*	$n_3$		$C_{eq}$
	Calc.	%err	Calc.	Calc.		Calc.	%err	
0.0	0.97	3.83	13.81	-4.63	5.38	1.0	0.14	$R(QX)$
-0.2	4.88	42.5	5.69	-5.04	33.5	0.8	5.05	$R(QX)$
-0.4	2.18	13.3	4.22	-4.50	11.2	1.0	1.59	$R(QX)$
-0.6	0.78	9.02	3.61	-3.77	0.199	1.0	8.92	$RX$
-0.8	0.67	4.13	3.67	-3.20	0.095	1.0	4.24	$RX$
-1.0	0.53	0	3.83	-2.70	0	0.9	0	$RX$
-1.2	0.63	4.75	2.54	-2.25	4.735	0.9	0.30	$RX$

\*Este porcentaje de error es para  $R_3$  y  $Q_3$ .

El valor de  $\log(R_1)$  presenta incrementos en función de  $E_{CD}$  a -0.2V y -0.4V, cuando se espera una disminución con respecto al valor obtenido a 0.0V, lo cual indica un potencial en el cual la transferencia de electrones se ve limitada por los fenómenos de atrapado de cargas y ocurre el llenado de los SS.

En contraste con lo obtenido por Fabregat-Santiago *et al.*, 2002, en este trabajo el valor de  $R_1$  en la Región 1 es mucho menor que  $R_3$ , mientras que a estos intervalos de potencial, las pastas de  $\text{TiO}_2$  mostraron una resistencia al transporte electrónico a través del sólido  $R_1$  mayor que  $R_3$  [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002].

En la Figura 42 se ilustra el proceso de llenado de SS y el consiguiente atrapado de cargas (electrones), en donde se distinguen tres regiones. En la región A la red porosa del semiconductor está vacía por lo que los SS comienzan a llenarse con facilidad. En el punto (i) ha ocurrido un llenado del 50% de los SS hasta el punto (ii), donde ya se habrán llenado completamente (100%). Esto se explica por el aumento de la resistencia al transporte entre estos dos puntos. En un inicio, cuando se comienzan a llenar, la resistencia al transporte es baja y a partir del punto (i) comienza a incrementarse, indicando la dificultad que se presenta para terminar de llenar los SS disponibles, o sea después de un 50% y hasta el llenado completo (punto ii). En el Apéndice A se encuentra una explicación más detallada de este proceso.

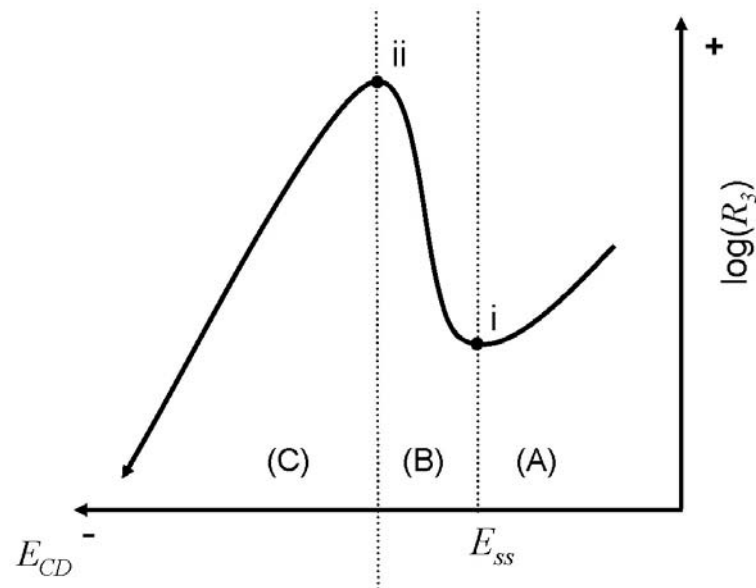


Figura 42. Gráfica del comportamiento de la resistencia a la transferencia de carga iónica en la interfase  $TiO_2$ -electrolito en función del potencial interfacial ( $E_{CD}$ ).

Los electrones de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  se quedan atrapados en vez de difundirse de una manera convencional de acuerdo a la Ley de Fick [Vanmaekelbergh y de Jongh, 1999] y presentan una difusión denominada anómala debido al atrapado en los estados superficiales de la película [Bisquert *et al.*, 2003]. Las cargas entonces se ocupan solamente en la polarización de la superficie de  $\text{TiO}_2$  sin tener lugar un evento faradaico.

En la región B, que abarca desde el nivel de Fermi de los estados superficiales ( $E_{SS}$ ) hasta el potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) en el cual todavía no se dan las condiciones para un flujo de electrones hacia la disolución electrolítica, por lo cual se observa un incremento notable (una barrera) en la resistencia al transporte iónico [Mora-Seró y Bisquert, 2003], razón por la cual los SS continúan llenándose hasta que el nivel de Fermi del semiconductor ( $E_{Fn}$ ) llega al valor del ( $E_{fb}$ ) y la superficie continúa polarizándose. En la región C, los SS se han llenado completamente y dado que no hay espacio para que más electrones de la BC del  $\text{TiO}_2$  sean “atrapados”, el flujo de cargas de la BC se transfiere entonces a la especie electroactiva [Mora-Seró y Bisquert, 2003].

En la Figura 43 se muestra la diferencia en los valores y el comportamiento de  $R_1$  y  $R_3$ . Los valores de  $R_1$  presentan menos cambios que los de  $R_3$ , debido al espesor tan pequeño de las películas de  $\text{TiO}_2$ , a través de las cuales el flujo de electrones podría considerarse independiente durante todo el barrido, mientras que en el caso de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $R_3$ ) sí hay un cambio

notorio, pasando de un comportamiento menos conductor a potenciales poco negativos a un comportamiento conductor, sobre todo a partir de  $-0.6\text{V}$ .

Este comportamiento de  $R_3$  es congruente con la voltamperometría cíclica (TABLA XIV, pp. 122), en donde la densidad de corriente (parámetro contrario a la resistencia) aumenta conforme el potencial interfacial se hace más negativo.

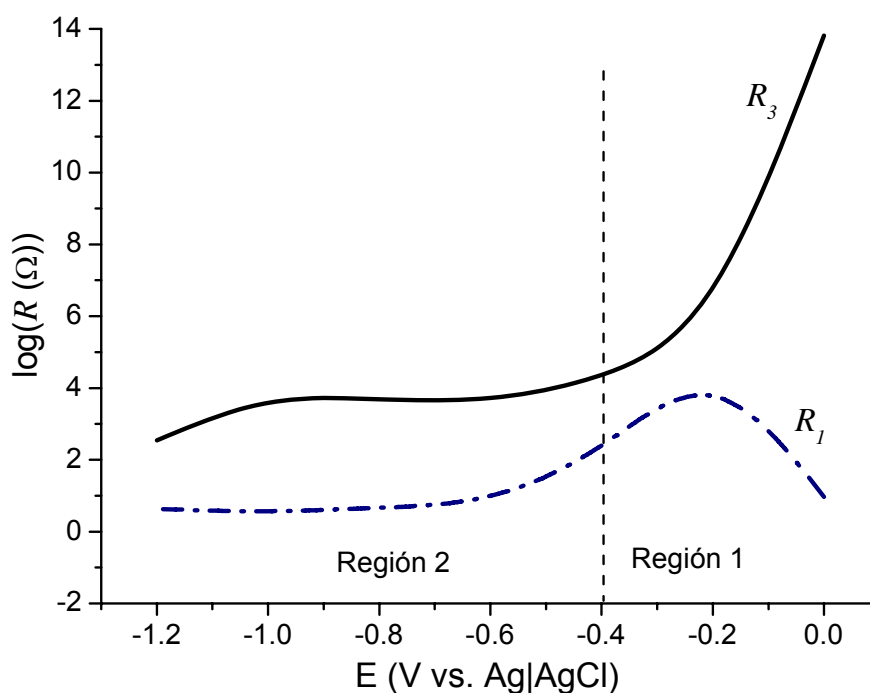


Figura 43. Curva logarítmica de los parámetros de transferencia de carga iónica en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$ .  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ,  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt}(\text{s})$ .

El elemento de fase constante presente en la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito consta de una admitancia ( $Q_3$ ), y de un exponente  $n_3$ , donde  $0 < n_3 < 1$ . A partir



de -0.4V, como se indica en la Figura 44,  $n_3$  toma valores aproximados a 0.9. Si el valor de  $n_3$  está dentro del intervalo de 0.8 a 1, se considera un elemento de comportamiento capacitivo, dando validez del modelo de impedancia  $Z$  propuesto por Fabregat-Santiago *et al.* (2002) a las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  utilizadas en esta investigación.

Debido a las diferencias de espesor en los materiales no es posible obtener los mismos valores de  $n_3$  observados por ellos, los cuales oscilan entre 0.95 y 0.99 no se podría considerar a esta capacitancia dispersa como un capacitor ideal pero sí una con poca dispersión [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002].

Los valores de  $Q_3$  aumentan a medida de que  $E_{CD}$  se hace más negativo, indicando un incremento en la polarización del electrodo (cargado de la superficie), llegando a valores de  $12\text{mF}/\text{cm}^2$  en el potencial más negativo. Este es un valor muy alto, que está en el mismo orden de magnitud de algunos capacitores electroquímicos [Conway, 1999].

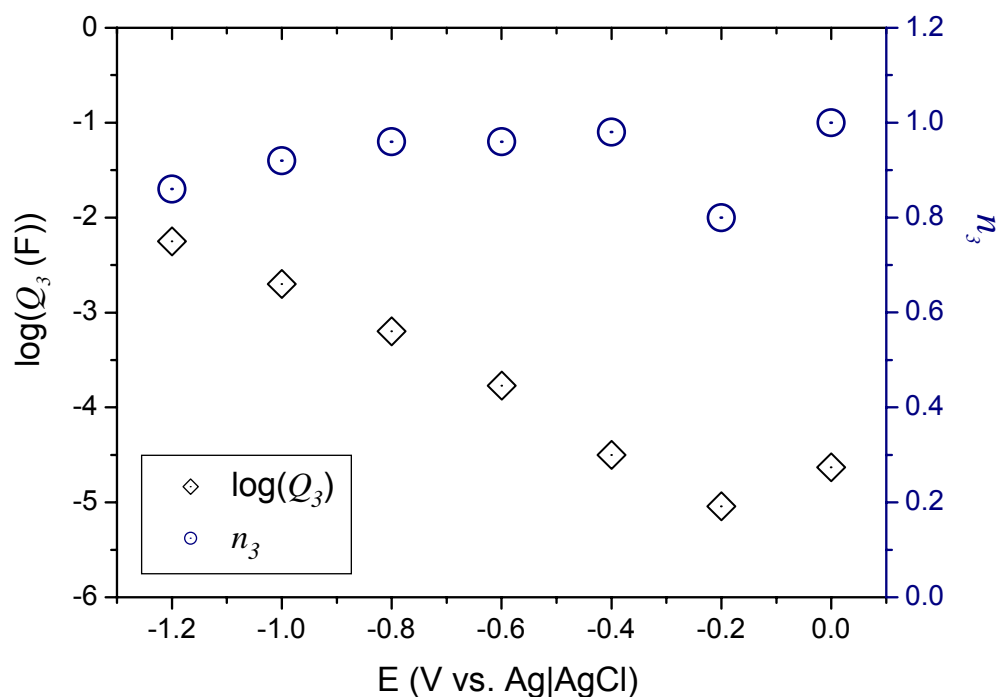


Figura 44. Gráfico doble del comportamiento de  $\log Q_3$  y  $n_3$  en función de  $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $N_2(g)$ .  
 $E_W$ :  $TiO_2/FTO$ ,  $E_{REF}$ :  $Ag|AgCl$ ,  $E_{AUX}$ :  $Pt(s)$ .

Este comportamiento también fue encontrado en trabajos previos [van de Lagemaat y Frank, 2000] lo cual es congruente con el llenado de SS descrito anteriormente debido a una difusión anómala a través de la película [Bisquet *et al.*, 2003].

Se realizó un análisis del comportamiento del  $CPE$  en la interfase FTO-electrolito (Figura 45). El valor de  $n_{FTO}$  inicia con un comportamiento de tipo difusional ( $\sim 0.5$ ) pero inmediatamente que el potencial interfacial se hace más

negativo el comportamiento cambia a preferentemente capacitivo. Se observa un incremento de la admitancia  $Q_{FTO}$  con el potencial que tiende a estabilizarse a valores bajos ( $\sim 50\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ).

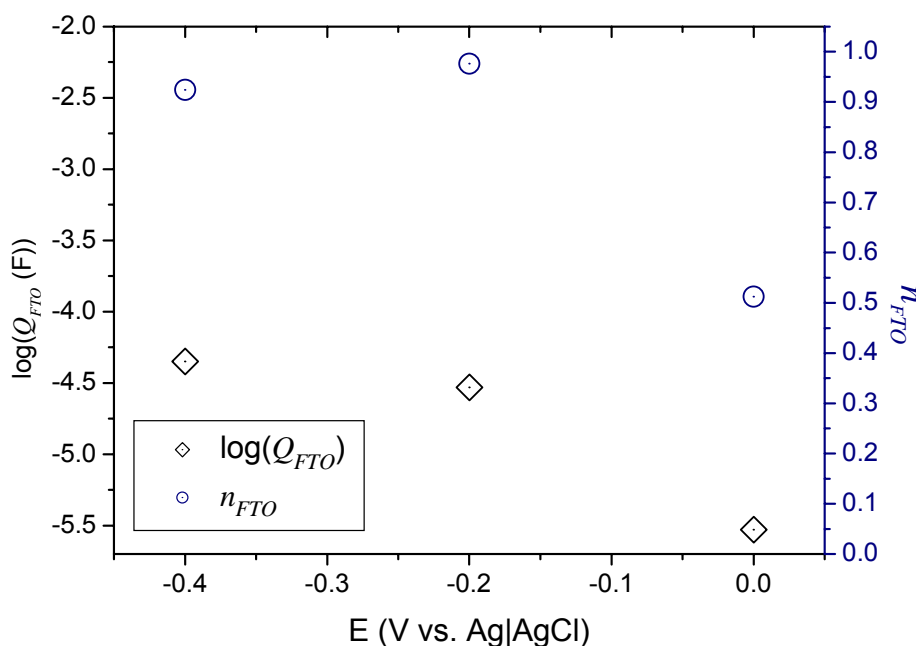


Figura 45. Gráfico doble del comportamiento de  $\log Q_{FTO}$  y  $n_{FTO}$  en función de  $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$ .  
 $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl,  $E_{AUX}$ : Pt(s).

Se realizaron intentos subsiguientes de ajuste de curva a potenciales menores con el modelo  $R(QX)$ , sin embargo, fueron infructuosos. El modelo tuvo que cambiarse al  $RX$ , indicando claramente que la impedancia del  $Q_{FTO}$  se volvió demasiado grande, por lo que ya no es un camino preferencial de transferencia ( $Z_{Q_{FTO}} \propto 1/Q_{FTO}$ ) y por lo tanto se vuelve despreciable en comparación a los procesos de interfase modelados por el elemento  $X$ , en

concordancia a lo encontrado por Fabregat-Santiago *et al.* (2002) para este intervalo de potenciales interfaciales. En estos intervalos de potencial, las contribuciones de  $Z$  de la interfase FTO-electrolito e impedimentos de transferencia electrónica de  $\text{TiO}_2$  al FTO no tienen sentido debido a flujos de corriente despreciables.

La frecuencia característica  $f_L$  se relaciona con el tiempo de tránsito a través de la película delgada del  $\text{TiO}_2$ . En la Región 1 aparece una cierta disminución de este valor indicando que los electrones están siendo atrapados por los SS del  $\text{TiO}_2$  (Figura 46). Una vez que éstos están llenos (100% a -0.6V vs Ag|AgCl aproximadamente) se observa una cierta estabilidad de  $f_L$ , indicando el transporte electrónico preferencial por la banda de conducción (BC) del  $\text{TiO}_2$  [de Jongh y Vanmaekelbergh, 1997]. Por otro lado, la frecuencia característica  $f_3$  está relacionada con el proceso de transferencia de carga iónica hacia las especies electroquímicamente activas.

En la Región 1 (Figura 46) aparece un incremento muy marcado desde valores extremadamente bajos (indicando una transferencia de carga mínima) y posteriormente en la Región 2 se observa un cambio drástico de comportamiento a -0.4V (probablemente el valor de  $E_{ss}$ ) y a partir de entonces se observan valores del orden de los 10-100mHz, que en combinación con los valores de  $R_3$  y  $Q_3$  en estos potenciales, se puede decir que está ocurriendo un proceso de transferencia de carga iónica hacia la especie electroactiva

solamente por medio de electrones que se transportan por la BC del  $\text{TiO}_2$ . En la TABLA XVI se resumen los valores obtenidos para estos parámetros.

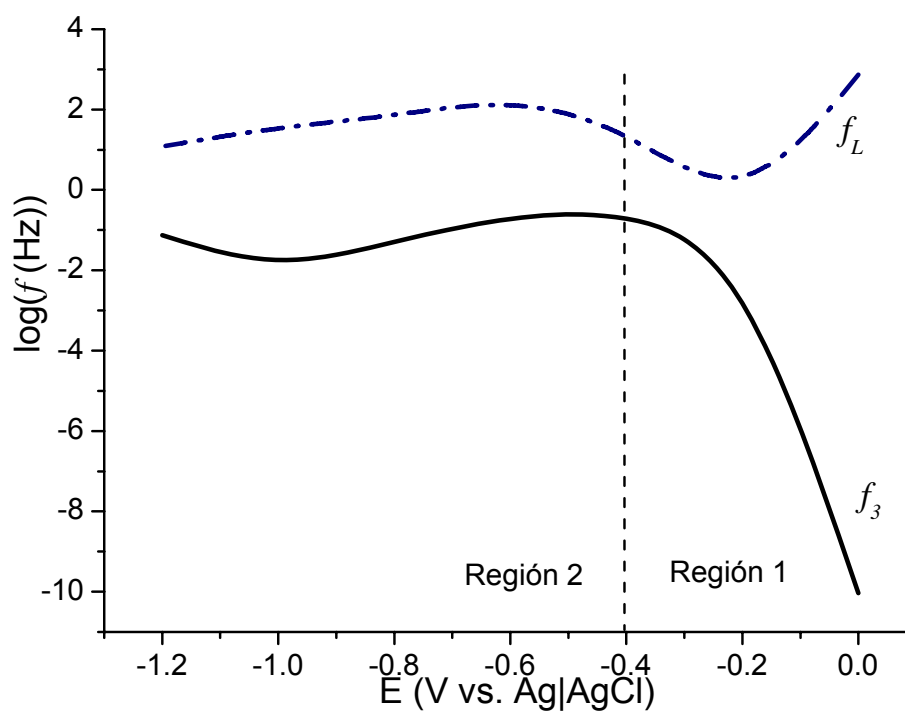


Figura 46. Curva de la frecuencia ( $f$ ) a través del  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) y a través de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función de  $E_{CD}$  en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$ .  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ : Ag|AgCl,  $E_{\text{AUX}}$ : Pt(s).

TABLA XVI

VALORES ESTIMADOS DE LA FRECUENCIA ( $f$ ) A TRAVÉS DEL  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) Y A TRAVÉS DE LA INTERFASE  $\text{TiO}_2$ -ELECTROLITO ( $f_3$ ) EN FUNCIÓN DE  $E_{CD}$  UTILIZANDO UN ELECTRODO DE  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  Y UN ELECTROLITO SOPORTE DE KCl 0.5M SATURADO CON  $\text{N}_2(\text{g})$

$E_{CD}(\text{V}) \rightarrow$	0	-0.2	-0.4	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2
$C_{EQ}$	R(QX)	R(QX)	R(QX)	RX	RX	RX	RX
$\log(f_3/\text{Hz})$	-10.03	-1.60	-0.51	-0.64	-1.28	-2.02	-1.13
$\log(f_L/\text{Hz})$	2.87	-0.59	1.56	2.31	1.83	1.57	1.08

### 3.5.2.2. Electrolito soporte saturado de $\text{CO}_2(\text{g})$ .

Este sistema electroquímico se dividió en tres regiones. La Región 1 va de valores de  $E_{CD}$  de -0.1 hasta -0.55V vs. Ag|AgCl, la segunda de -0.6V hasta -0.95V y la tercera desde -1.0 hasta -1.2V. En todos los casos, el circuito equivalente adecuado fue el RX (Figura 39, pp. 127). La diferencia en cada región se debe al comportamiento del  $\text{TiO}_2$  conforme se aplicó el potencial interfacial.

En la Figura 47 se muestra un gráfico de Nyquist donde se observan curvas de impedancias altas aunque de valores aproximadamente 10 veces menores en comparación a las observadas en las Figuras 37 (pp. 125) y 40 (pp. 128), por ejemplo a -0.4V vs Ag|AgCl los valores de  $Z_{\text{real}}$  y de  $-Z_{\text{imag}}$  están dentro de un intervalo de 0 a  $10000\Omega$  en el caso del electrodo saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$  (Figura 37), mientras que en el electrodo saturado de  $\text{CO}_2(\text{g})$  (Figura 47) están entre 0 y  $500\Omega$  y 0 y  $1500\Omega$  respectivamente. En estos resultados (Figura 47) no se

observa mucho cambio en los valores de impedancia a medida de que se hace más negativo el potencial interfacial, lo que indica que el sistema está actuando como un capacitor y que no se puede esperar una transferencia de carga iónica efectiva hacia la disolución electrolítica. En el inserto también se observa la inflexión de las curvas, características de los modelos de líneas de transmisión [Bisquert *et al.*, 2000].

En estas regiones se observa el comportamiento preferentemente capacitivo, como ocurre en la (Figura 37), en donde la parte real de la impedancia es mucho menor que la imaginaria, poniendo de manifiesto la polarización de la superficie del electrodo.

La tendencia de las curvas es parecida a los resultados obtenidos por Fabregat-Santiago *et al.*, (2002), sin embargo, los valores numéricos de impedancia no son los mismos, como se comentó anteriormente. La tendencia de las curvas da una idea de que tan buena es la consideración del circuito equivalente utilizado al igual que el grupo de J. Bisquert [Bisquert *et al.*, 2000; Fabregat-Santiago *et al.*, 2002] para los materiales utilizados en esta investigación.

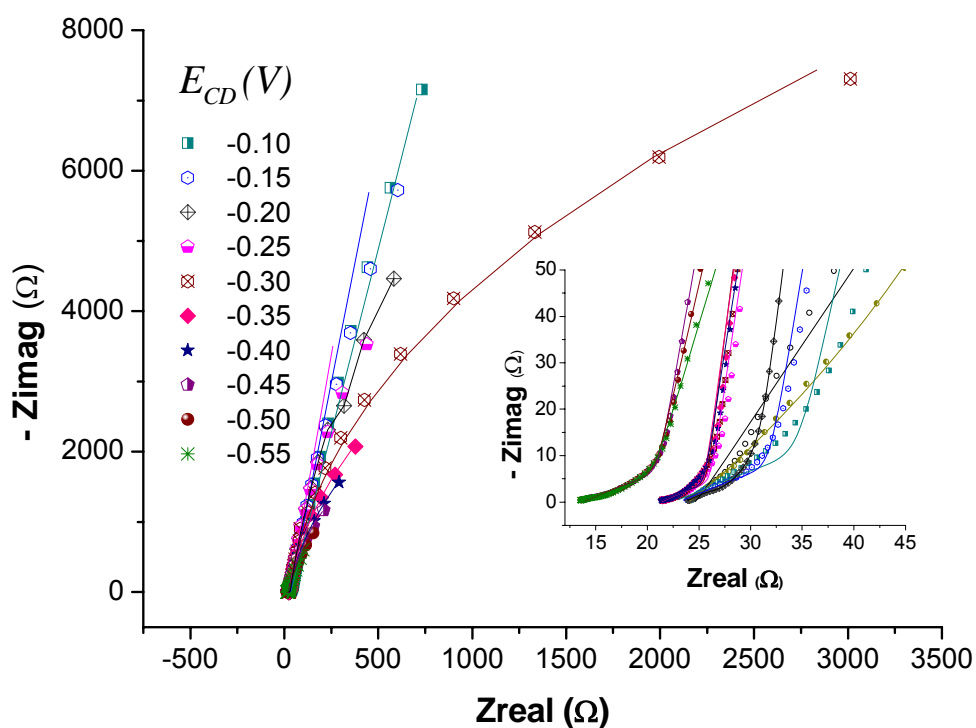


Figura 47. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  y  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt(s)}$  y un electrolito soporte de  $\text{KCl}$  0.5M saturado con  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

El comportamiento del  $\text{TiO}_2$  como un capacitor se confirma en la Figura 48, debido a la curva en forma sigmoïdal y que a bajas frecuencias los valores del ángulo están por arriba de  $70^\circ$ . El inserto corresponde a los valores de  $\log|Z|$ , en los cuales se nota una disminución en el potencial más negativo ( $-0.55\text{V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ).



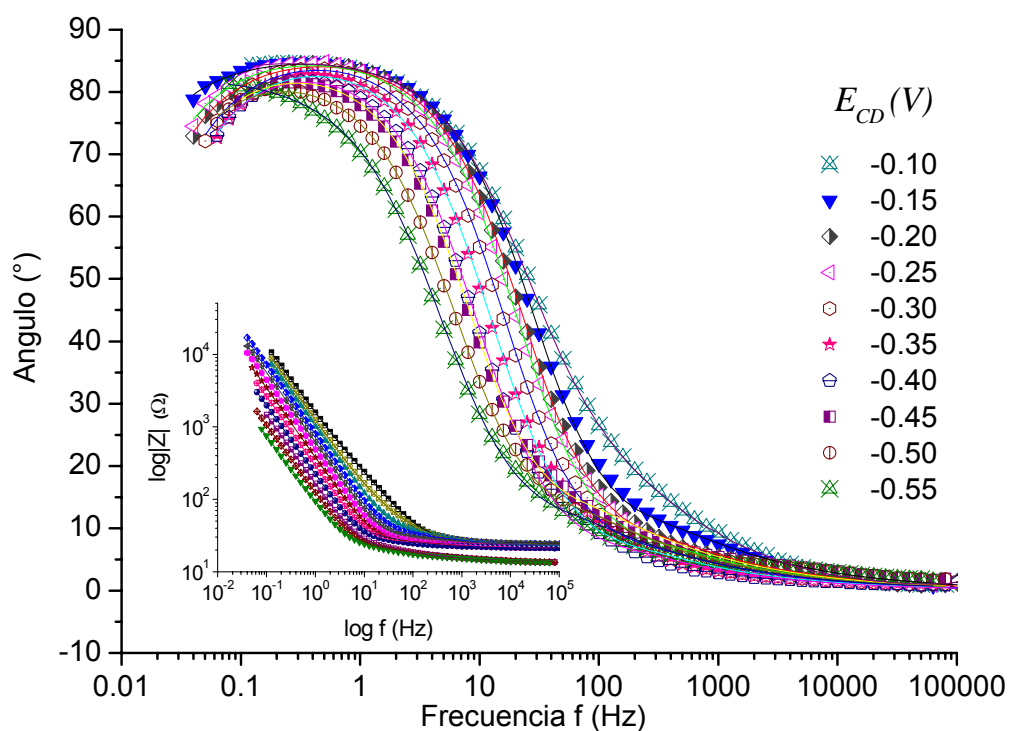


Figura 48. Gráfico de Bode para la Región 1 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $TiO_2$ ,  $E_{REF}$ :  $Ag|AgCl$  y  $E_{AUX}$ :  $Pt(s)$  y un electrolito soporte de  $KCl$   $0.5M$  saturado con  $CO_2(g)$ .

La Figura 49 muestra, en la Región 2, los valores de impedancia son hasta cien veces menores con respecto a la Región 1. Por ejemplo, en la Región 1 los valores de  $Z_{real}$  están dentro del intervalo de 0 a  $500\Omega$ , y los de  $-Z_{imag}$  oscilan entre 0 y  $7000\Omega$ , mientras que en la Región 2 los valores de  $Z_{real}$  están dentro de 0 a  $125\Omega$ , y los de  $-Z_{imag}$  oscilan entre 0 y  $400\Omega$ , mostrando una disminución en la impedancia que está entre 5 y 10 veces menor. Aquí, el comportamiento del sistema es completamente diferente, asemejándose a un conductor, puesto que la disminución de la impedancia es notoria incluso con variaciones de  $0.05V$  en el potencial interfacial.

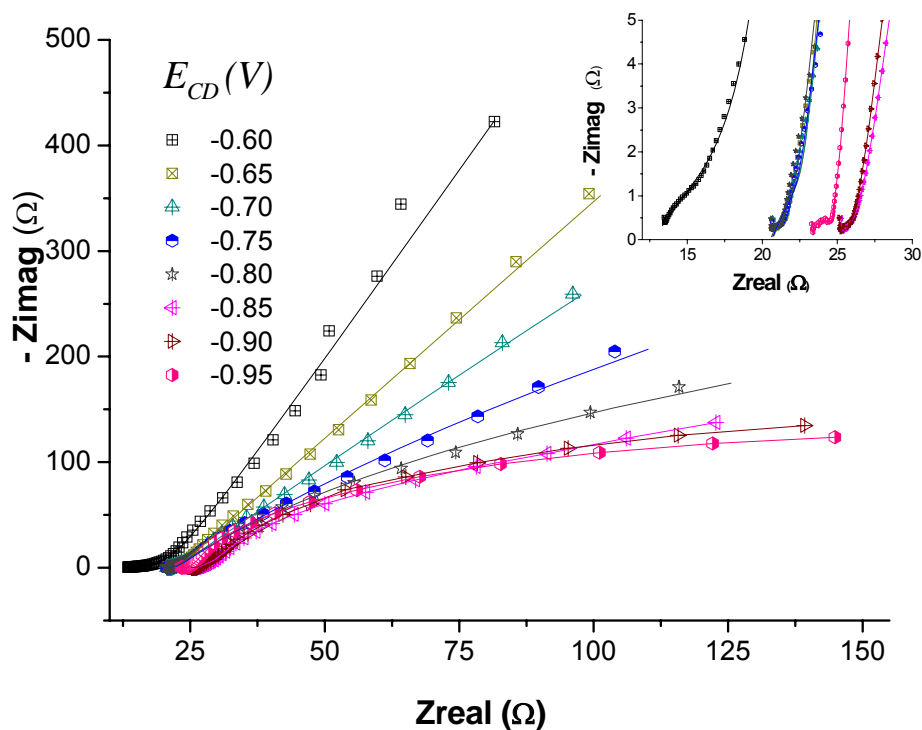


Figura 49. Gráfico de Nyquist para la Región 2 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  y  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt(s)}$  y un electrolito soporte de  $\text{KCl}$  0.5M saturado con  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

También se puede notar que a valores más bajos de  $E_{CD}$  la curva inicia a tomar la forma de un semicírculo más completo, siendo clara indicación de un proceso de transferencia de carga iónica hacia la disolución electrolítica. Por otro lado, se puede apreciar nuevamente en el inserto el “codo” característico de un MLT para electrodos porosos.

En la Figura 50 se muestra también estas diferencias tanto en el ángulo de fase como en el módulo de impedancia y en el inserto el gráfico de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$ . A valores de  $-0.80\text{V}$  ya es muy marcada la “campana”, indicando un

evento de difusión o reacción electroquímica llevándose a cabo y continúa así hasta  $-0.95\text{V}$ . Los ángulos a partir de  $-0.85\text{V}$  tienen valores por debajo de  $45^\circ$ . Este gráfico muestra un cambio de comportamiento marcado de tipo capacitivo a uno de tipo transferencia de carga iónica difusional, particularmente a partir de  $-0.90\text{V}$ . Estos resultados se confirman en el inserto, donde se observa una disminución de  $\log|Z|$  conforme  $E_{CD}$  es más negativo, indicando entonces una reacción electródica.

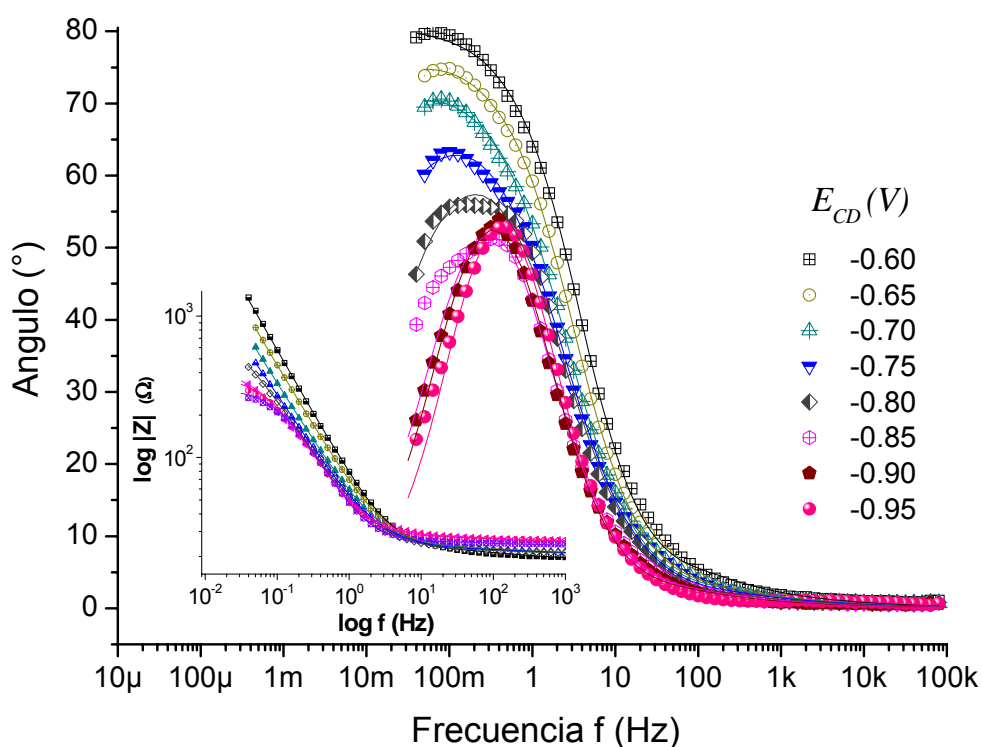


Figura 50. Gráfico de Bode para la Región 2 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  y  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt}(s)$  y un electrolito soporte de  $\text{KCl}$   $0.5\text{M}$  saturado con  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

En la Región 3 el comportamiento del sistema se mantiene en un proceso marcado de transferencia de carga iónica. Los valores de impedancia son

mucho menores con variaciones pequeñas del potencial interfacial, e incluso a potenciales muy negativos se puede percibir el semicírculo ya casi formado, lo cual se observa en la Figura 51. En esta región los valores de  $Z_{\text{real}}$  están dentro del intervalo de 0 a  $140\Omega$ , y los de  $-Z_{\text{imag}}$  oscilan entre 0 y  $150\Omega$ . Estos valores de impedancia (magnitud) son concordantes con los resultados obtenidos por Fabregat-Santiago *et al.*, (2002) para potenciales intermedios en su caso.

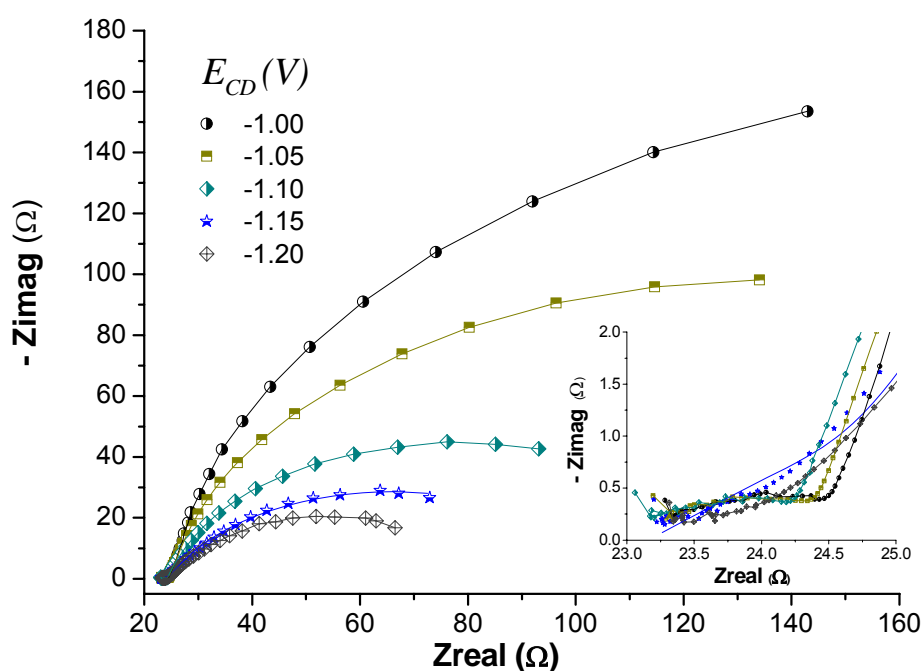


Figura 51. Gráfico de Nyquist para la Región 3 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  y  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt}(s)$  y un electrolito soporte de  $\text{KCl}$  0.5M saturado con  $\text{CO}_2(g)$ .

Si se comparan los valores con los resultados obtenidos en ausencia de  $\text{CO}_2$ , se puede aducir un incremento considerable en la transferencia de carga iónica hacia las especies electroactivas, lo cual pone de manifiesto la reducción

del  $\text{CO}_2$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En el inserto, se observa la aparente formación de un semicírculo ( $RQ$ ) lo cual puede asociarse a la presencia de SS [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002].

En el gráfico de Bode-Fase para la Región 3 (Figura 52) se muestra una disminución apreciable de la altura del pico de la campana a medida que  $E_{CD}$  se hace más negativo (lo cual se puede interpretar en términos de una transferencia de carga iónica dominada por la difusión (particularmente a -1.05V), pero que a potenciales menores la transferencia de carga iónica se favorece y la impedancia asociada a la difusión es cada vez menos dominante, inclusive a un potencial de -1.2V el ángulo de fase es de aproximadamente  $23^\circ$ , indicando una transferencia de carga iónica dominante.

Asimismo, las gráficas de Bode correspondientes a la disolución con  $\text{N}_2(\text{g})$  exhiben valores más altos de ángulo, y las curvas son más marcadas en el caso de la disolución saturada de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Aquí se infiere una reacción de reducción del  $\text{CO}_2$  en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . En la TABLA XVII se resumen los valores de estos parámetros estimados para el circuito  $RX$  de este sistema.

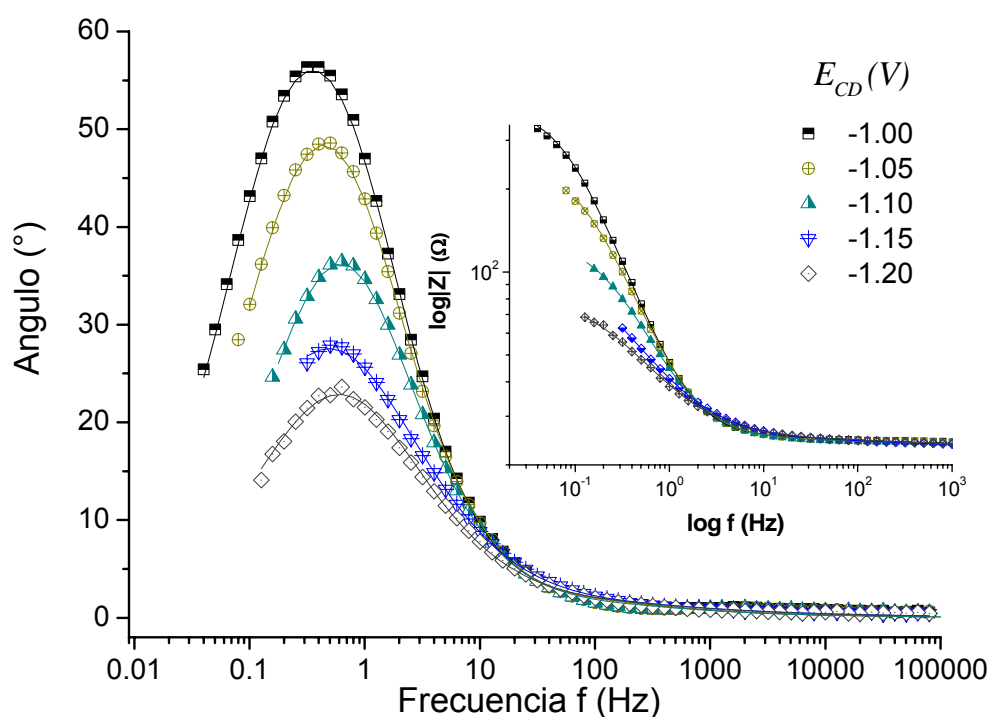


Figura 52. Gráfico de Bode para la Región 3 ajustada al circuito  $RX$  del sistema electroquímico con  $E_W$ :  $TiO_2/FTO$ ,  $E_{REF}$ :  $Ag|AgCl$  y  $E_{AUX}$ :  $Pt(s)$  y un electrolito soporte de  $KCl$  0.5M saturado con  $CO_2(g)$ .

TABLA XVII

PARÁMETROS INTERFACIALES ESTIMADOS EN EL AJUSTE DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO CONFORMADO POR EL ELECTRODO DE  $TiO_2/FTO$  EN UN ELECTROLITO SOPORTE DE  $KCl$  0.5M SATURADO CON  $CO_2(g)$

$E_{CD}(V)$	$\log(R_1 (\Omega))$		$\log(R_3 (\Omega))$		$\log(Q_3 (F))^*$		$n_3$	
	Calc.	%err	Calc.	%err	Calc.	%err	Calc.	%err
-0.1	1.6	9.9	5.6	21.9	-3.8	21.9	0.94	0.41
-0.2	1.3	8.47	4.8	9.01	-3.6	9.01	0.96	0.19
-0.3	1.1	4.52	4.4	5.86	-3.4	5.86	0.97	0.15
-0.4	1.1	6.53	4.1	8.22	-3.1	8.22	0.96	0.22
-0.5	1.3	12.8	3.9	11.7	-2.8	11.7	0.95	0.39
-0.6	0.97	7.11	14	10.4	-2.6	10.4	0.9	0.24

-0.7	0.79	10.2	3.9	7.83	-2.4	7.83	0.84	0.24
-0.8	0.58	24.9	3.0	5.82	-2.3	5.82	0.8	0.00
-0.9	0.79	8.15	2.5	7.54	-2.3	7.54	0.90	0.50
-1.0	0.60	7.31	2.6	6.06	-2.3	6.06	0.92	0.35
-1.1	0.49	6.42	2.0	7.46	-2.2	7.46	0.87	0.51
-1.2	0.59	6.67	1.8	8.02	-1.9	8.02	0.75	0.83

\*%error correspondiente a  $R_3$

En este caso, el valor de  $R_1$  presenta ligeras disminuciones a medida que  $E_{CD}$  toma valores más negativos, que como en el caso anterior, lo cual podemos relacionar directamente al espesor de la película de  $TiO_2$  en el cual tiene lugar el fenómeno de transferencia electrónica de manera independiente del  $E_{CD}$ .

En el caso de  $R_3$  disminuye conforme  $E_{CD}$  se hace más negativo desde 0 hasta -0.4V, donde se observa un aumento considerable hasta un potencial de -0.6V. Este fenómeno se puede explicar en términos de un llenado parcial de los SS a medida que disminuye el  $E_{CD}$  hasta llegar a un 50% de los SS ocupados ( $E_{CD} \approx -0.55V$ ). En este punto es posible que por influencia de la presencia de  $CO_2$  se favorezca el llenado completo de los SS, y por ende, la transferencia de carga iónica hacia las especies electroactivas se vea enormemente disminuida, como lo indica el altísimo valor de  $R_3$ . Sin embargo, en la Región 2, a partir de -0.60V, los SS se han llenado por completo y entonces se puede decir que la transferencia de carga iónica a través de la interfase se favorece y que la "portación" de cargas electrónicas ocurre por medio de los electrones de la BC del  $TiO_2$  [Mora-Seró y Bisquert, 2003].

En la Figura 53 se muestra el comportamiento de la resistencia al transporte en fase sólida y en la interfase  $\text{TiO}_2$  – electrolito. La resistencia  $R_3$  comienza a aumentar en el inicio de la Región 2, la cual es considerada una región de transición, puesto que se comienza a formar una “pared” en la curva, de tal suerte que los electrones pudiesen almacenarse en los SS.

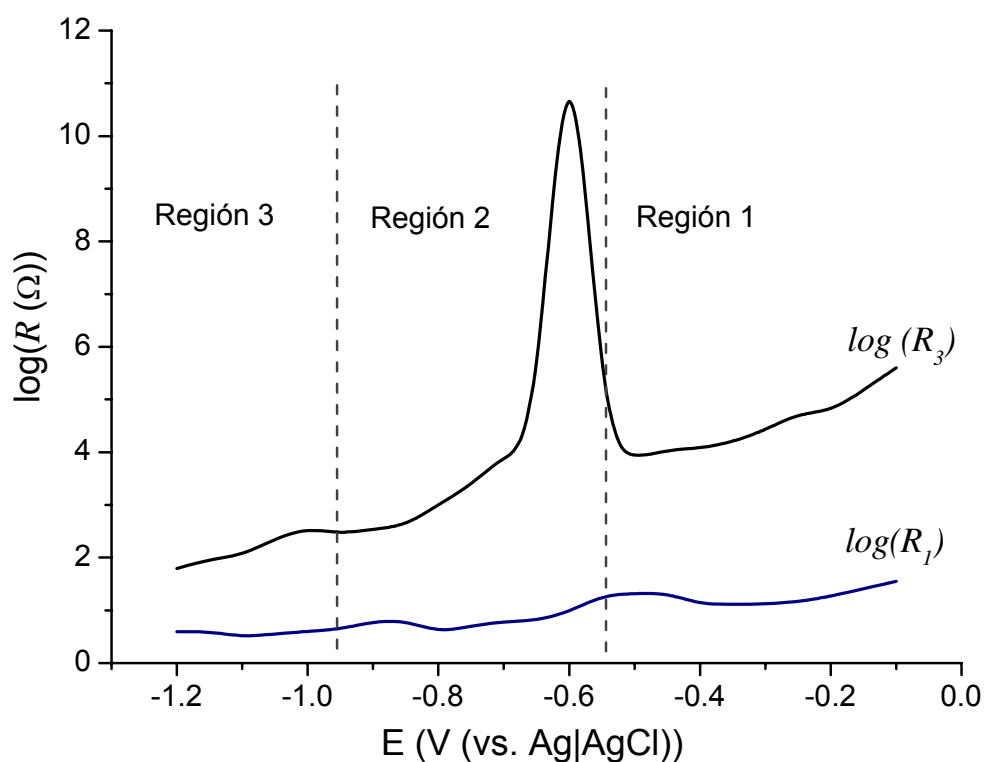


Figura 53. Curva de la resistencia ( $R_T$ ) a la transferencia de carga electrónica a través del  $\text{TiO}_2$  ( $R_1$ ) y iónica a través de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $R_3$ ) vs.  $E_{CD}$ .

En esta Región 2 se detecta un llenado muy rápido de SS de un 50% (Figura 42, pp. 132) a aproximadamente  $-0.55$  V hasta completar el proceso, como se explicó anteriormente. El llenado de los SS ocurre a  $-0.60$  V, el que podría



considerarse el potencial de banda plana de este material, ya que a potenciales más negativos, comienza el flujo de electrones a la disolución vía las BC del  $\text{TiO}_2$  (ver detalles en Apéndice A).

Este argumento puede fundamentarse con la voltamperometría cíclica (TABLA XIV, pp. 122), en donde la densidad de corriente (parámetro inversamente proporcional a la resistencia de transferencia de carga iónica) aumenta conforme el potencial interfacial se hace más negativo, por lo que el cuestionamiento sobre la trayectoria de los electrones es inevitable. El aumento en los valores de  $R_3$  y el comportamiento constante de  $R_7$  indica que no hay un flujo de electrones por esos medios, sin embargo, el voltamperograma indica que hay un flujo mayor de corriente, lo cual da énfasis en el flujo de electrones desde la BC hacia los estados superficiales y no a un evento faradaico.

En la Figura 54 se observa que  $n_3$  se encuentra en un intervalo de valores que va aproximadamente desde 0.9 a 1.0 en la Región 1, implicando un comportamiento capacitivo y poca dispersión del  $CPE$ . La Región 2, considerada como de llenado de los SS, se ve reflejada en el comportamiento de  $n_3$  en donde los valores oscilan entre 0.8 a 1.0, lo cual se encuentra todavía dentro del comportamiento capacitivo. En la Región 3 estos valores bajan en función de un  $E_{CD}$  más negativo hasta un valor de 0.75, lo cual se acerca a un comportamiento difusional, que es del de 0.5.

Los valores de  $Q_3$  experimentan un incremento logarítmico en la Región 1, mientras que en la Región 2 el incremento disminuye notablemente, lo cual reafirma que los SS se llenan en esta región de potencial, y a potenciales muy negativos, el valor de la admitancia del CPE,  $Q_3$ , ronda en valores cercanos a los  $10\text{mF/cm}^2$ .

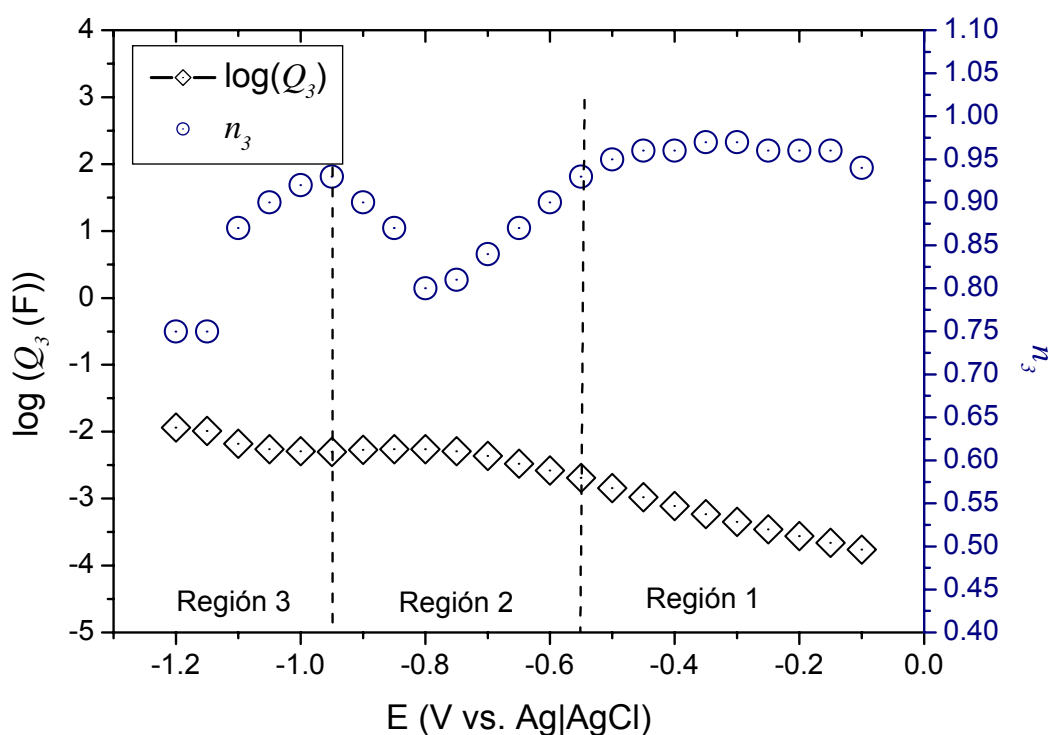


Figura 54. Gráfico doble del comportamiento de  $\log Q_3$  y  $n_3$  en función de  $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $\text{CO}_2(\text{g})$ .  
 $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ :  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ,  $E_{\text{AUX}}$ :  $\text{Pt}(\text{s})$ .

El valor de  $\log f_L$  se encuentra dentro del intervalo de -0.3 a 2.6, indicativo de la transferencia electrónica independiente de  $E_{CD}$  como ya se ha discutido, a través de todas las Regiones de potencial aplicado (TABLA XVIII).

TABLA XVIII

VALORES ESTIMADOS DE LA FRECUENCIA ( $f$ ) A TRAVÉS DEL  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) Y A TRAVÉS DE LA INTERFASE  $\text{TiO}_2$ -ELECTROLITO ( $f_3$ ) EN FUNCIÓN DE  $E_{CD}$  UTILIZANDO UN ELECTRODO DE  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  Y UN ELECTROLITO SOPORTE DE  $\text{KCl}$  0.5M SATURADO CON  $\text{CO}_2(\text{g})$

$E_{CD}(\text{V})$	$\log(f_3 \text{ (Hz)})$		$\log(f_L \text{ (}\Omega\text{)})$	
	Calc.	%err	Calc.	%err
-0.1	-3.52	21.9	2.6	9.9
-0.2	-1.13	9.01	-0.3	8.47
-0.3	-0.03	5.86	2.1	4.52
-0.4	0.3	8.22	2.3	6.53
-0.5	-8.00	11.7	2.7	12.8
-0.6	-21.0	10.4	1.6	7.11
-0.7	-6.36	7.83	2.3	10.2
-0.8	-1.26	5.82	1.0	24.9
-0.9	-1.92	7.54	0.7	8.15
-1.0	-3.96	6.06	2.0	7.31
-1.1	-2.09	7.46	1.8	6.42
-1.2	-5.15	8.02	2.0	6.67

Sin embargo, se puede notar una pequeña tendencia a disminuir en la Región 1, lo cual nuevamente puede interpretarse como un atrapamiento de electrones de la BC del  $\text{TiO}_2$  por los SS de la superficie del  $\text{TiO}_2$  y por ende con un cierto número de SS disponibles (Figura 55). Por otro lado, el valor característico  $f_3$  (el cual depende de  $R_3$ ,  $Q_3$  y  $n_3$ ) marca nuevamente las tres distintas regiones de estudio de este sistema. En la Región 1 se observa un ligero incremento de  $f_3$ , atribuible al transporte de carga desde los SS.

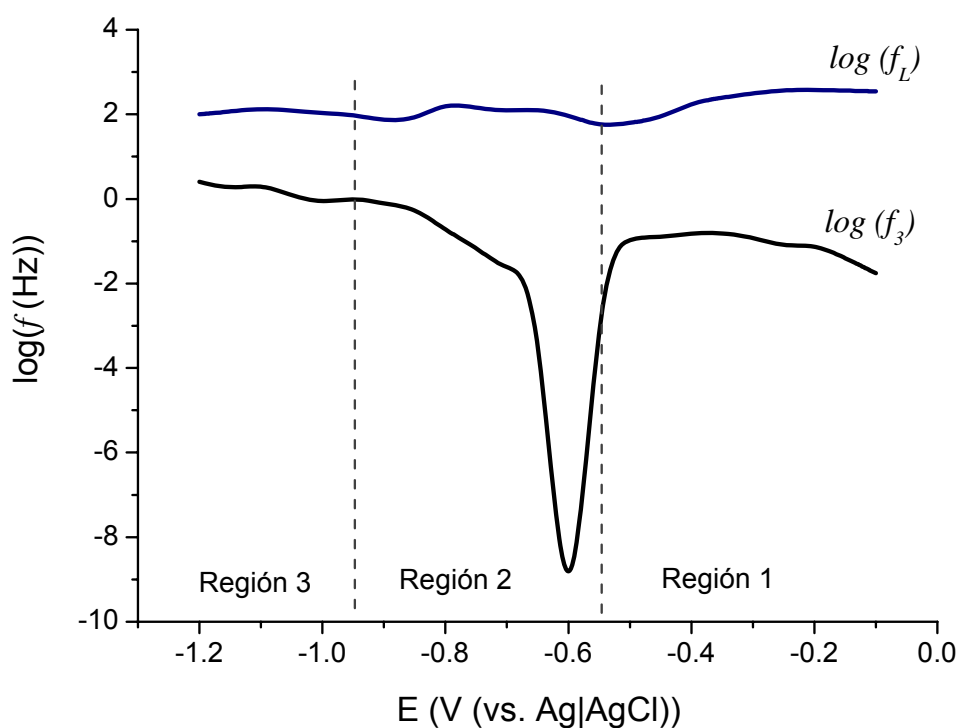


Figura 55. Curva de la frecuencia ( $f$ ) a través del  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) y a través de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función de  $E_{CD}$  en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $\text{CO}_2(\text{g})$ .  $E_W$ :  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ,  $E_{\text{REF}}$ : Ag|AgCl,  $E_{\text{AUX}}$ : Pt(s).

En la Región 2 se observa una caída drástica de  $f_3$ , reafirmando el concepto de que en la Región 2 se lleva a cabo el llenado completo de los SS y por último, a partir de -0.8V se observa un incremento pequeño pero significativo, interpretado como la región de reacciones faradaicas a través del  $\text{TiO}_2$  con las especies " $\text{H}_2$ " y " $\text{CO}_2$ ".

### 3.5.3 Electrodo Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO.

#### 3.5.3.1. Electrolito soporte saturado de N<sub>2</sub>(g).

Así como en el caso del electrodo de TiO<sub>2</sub>/FTO, en este caso se distinguieron dos regiones debido a la influencia del potencial interfacial ( $E_{CD}$ ). La primera ( $E_{CD}$  de -0.3 a -0.4V vs. Ag|AgCl) se ajusta a un modelo  $R(QX)$ , debido a la interacción de las partículas de plata más que al FTO (ver Figura 36, pp. 123). Los resultados obtenidos a 0, -0.1 y -0.2V no se incluyeron en el análisis debido a lo anteriormente discutido en la sección 3.5.1 (pp. 117).

En la Región 2 de este sistema, el circuito equivalente que mejor describe su comportamiento fue el  $R(X(R(QR)))$ , esquematizado en la Figura 56.

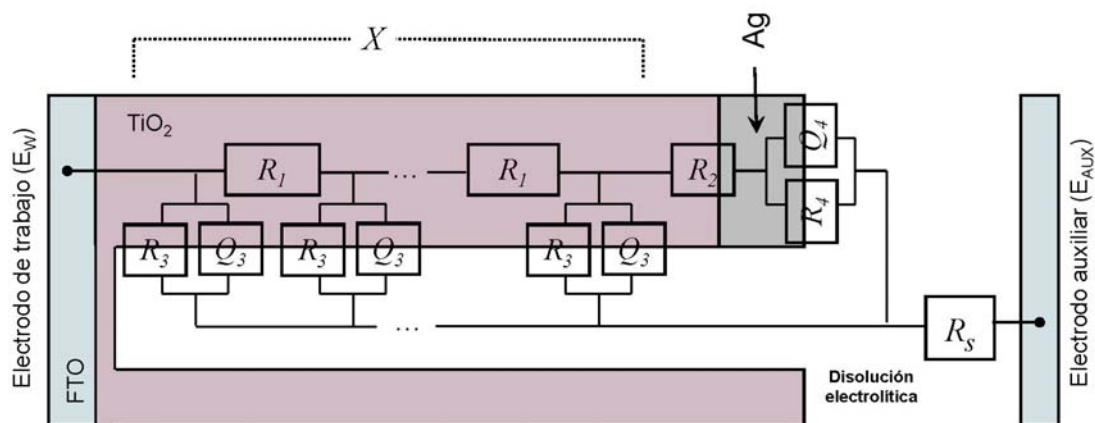


Figura 56. Esquema del circuito equivalente  $R(X(R(QR)))$ .

De izquierda a derecha, la primera  $R$  representa la resistencia de la disolución ( $R_s$ ), la cual está presente en todos los sistemas estudiados, para

después tener en paralelo el elemento  $X$ , la siguiente resistencia denominada  $R_2$ , representa una resistencia correspondiente a la interfase  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ . Como se observará más adelante, el valor calculado de esta resistencia se encontró muy pequeño en la mayoría de los casos, lo cual es un indicador de la excelente adherencia de las partículas de plata sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , por lo cual cabe mencionar que este parámetro no se discute por sus valores menores en comparación al de las otras resistencias [Donne y Kennedy, 2004]. El siguiente  $CPE$  es correspondiente a las partículas de plata ( $Q_4$ ) y la  $R$  que se encuentra en paralelo ( $R_4$ ) representa la resistencia al transporte iónico  $\text{Ag-electrolito}$ .

En la Figura 57 se muestra un gráfico de Nyquist para las dos regiones descritas anteriormente. Se observan curvas de impedancias altas ( $\sim 10^3 \Omega$ ) en donde a potenciales más negativos se observa que el semicírculo casi alcanza a formarse, así como una disminución en los valores de impedancia a medida de que se hace más negativo el potencial interfacial, con excepción de la curva a  $-0.70\text{V}$ . En el inserto, se observa igualmente el “quiebre” de las curvas, características de in MLT. Cabe mencionar que en el inserto se puede observar un desplazamiento hacia valores de impedancia menor en el eje  $-Z_{imag}$ , a partir de  $-0.6\text{V}$ , hecho que se relaciona a una disminución de la resistencia en disolución dado el inicio de la reacción de electroreducción.

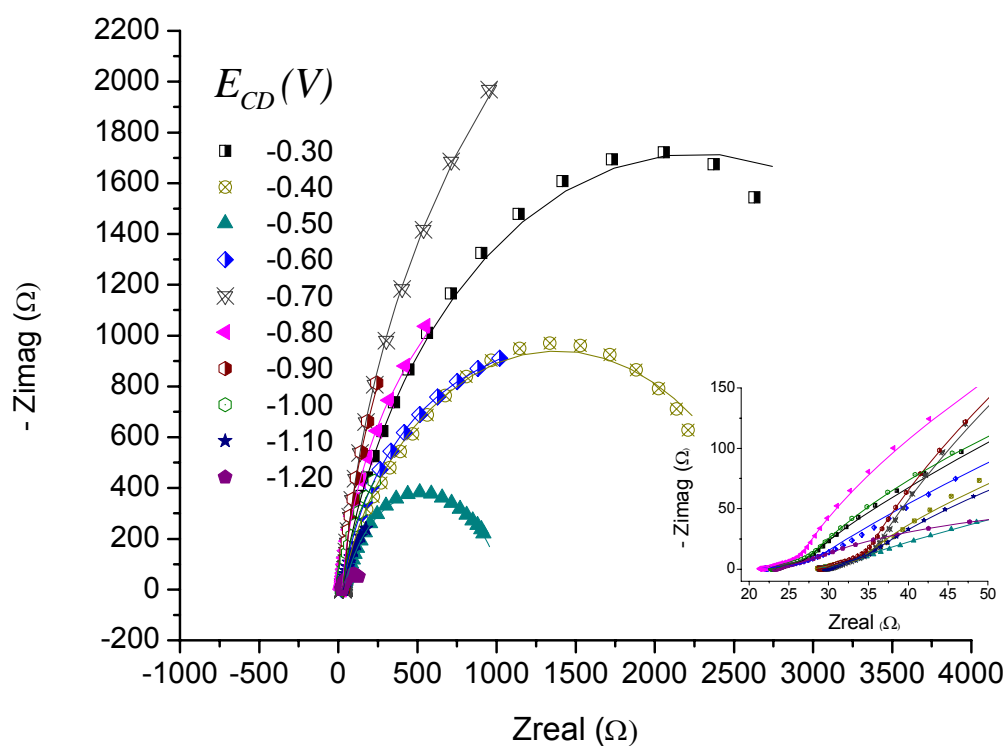


Figura 57. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito  $R(QX)$  y para la Región 2 ajustada al circuito  $R(X(R(QR)))$  del sistema electroquímico con  $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl y  $E_{AUX}$ : Pt(s) y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con N<sub>2</sub>(g).

Para la Región 2 se observan curvas de impedancias altas en donde a potenciales particulares (-0.7 y -0.9V vs. Ag|AgCl) solamente se percibe el inicio del semicírculo.

En la Figura 58 se muestran los gráficos de Bode, exhibiendo un comportamiento típico de un proceso difusional en la Región 1. Sin embargo, el orden de magnitud de los valores no es muy diferente al de la Región 1, sino que se considera continuo en función del potencial interfacial. Para la Región 2

se observan que en todos los casos la forma de las curvas es acampanada, indicando una difusión o reacción electroquímica.

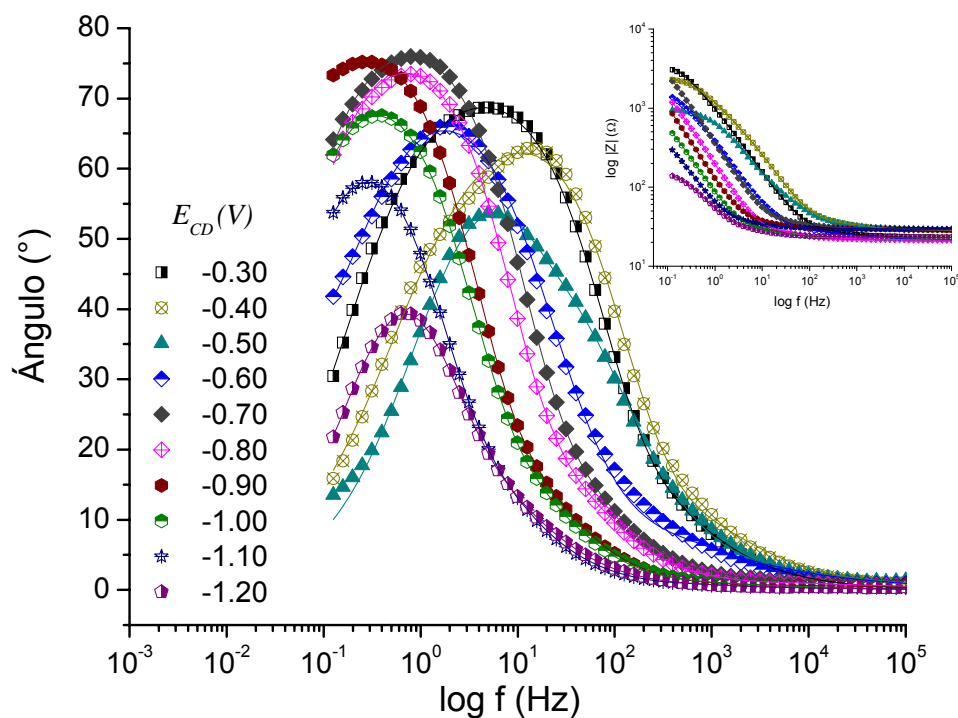


Figura 58. Gráfico de Bode para la Región 1 ajustada al circuito  $R(QX)$  y para la Región 2 ajustada al circuito  $R(X(R(QR)))$  del sistema electroquímico con  $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl y  $E_{AUX}$ : Pt(s) y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con N<sub>2</sub>(g).

A valores de -0.7V el ángulo tiene valores de 40°, y este potencial puede relacionarse al voltamperograma cíclico, en donde se considera que tiene lugar un evento de reducción, como el de la superficie electródica o el inicio de la evolución de hidrógeno. El ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente dio como resultados los elementos de circuito contenidos tanto para el modelo  $RX$  como para el  $R(X(R(QR)))$ , cuyos parámetros han sido ya



descritos anteriormente. En la TABLA XIX se resumen los valores de estos parámetros.

TABLA XIX

PARÁMETROS INTERFACIALES ESTIMADOS EN EL AJUSTE DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO CONFORMADO POR EL ELECTRODO DE Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO EN UN ELECTROLITO SOPORTE DE KCl 0.5M SATURADO CON N<sub>2</sub>(g)

$E_{CD}$	$C_{EQ}$	$\log(R_1 (\Omega))$		$\text{Log}(R_3 (\Omega))$		$\log(Q_3 (F))$	$n_3$	
		Calc.	%err	Calc.	%err	Calc.*	Calc.	%err
-0.3	$R(QX)$	1.54	10.8	3.66	8.7	-4.43	1.0	1.1
-0.4	$R(QX)$	1.49	9.5	3.45	1.4	-4.54	1.0	1.6
-0.5	$R(X(R(QR)))$	0.86	14.4	9.30	15.9	-3.66	0.8	1.6
-0.6	$R(X(R(QR)))$	1.22	4.4	20.70	8.8	-3.28	0.9	0.2
-0.7	$R(X(R(QR)))$	0.71	10.3	8.37	7.9	-3.45	0.9	0.8
-0.8	$R(X(R(QR)))$	1.55	12.9	3.85	15.1	-3.39	1.0	1.8
-0.9	$R(X(R(QR)))$	1.73	4.6	4.33	4.2	-3.21	1.0	0.8
-1.0	$R(X(R(QR)))$	0.33	4.2	5.48	4.2	-2.76	0.9	0.4
-1.1	$R(X(R(QR)))$	0.32	3.9	3.61	3.7	-2.52	0.8	0.4
-1.2	$R(X(R(QR)))$	0.18	3.9	6.11	6.1	-2.48	0.8	0.9

\*Error correspondiente a  $R_3$

El valor de  $R_1$  se mantiene dentro del intervalo de 0.32 hasta 1.73 por las razones de transferencia electrónica independiente de  $E_{CD}$  debido al espesor de la película, mientras que en el caso de  $R_3$  disminuye conforme  $E_{CD}$  se hace más negativo, indicando un flujo de electrones que podría corresponder al llenado rápido de SS desde -0.3 hasta -0.5V, en donde se observa un ligero aumento, pero con el mismo comportamiento anterior.

Con respecto a los valores de  $R_3$ , se observa una reducción notable en función de  $E_{CD}$ , indicando un flujo de carga iónica hacia la disolución

electrolítica. El mismo comportamiento se observa para  $R_4$ , parámetro correspondiente a la interfase Ag-electrolito a partir de -0.5V. Los valores de  $Q_3$  y  $n_3$  exhiben un comportamiento similar a ocasiones anteriores, en donde  $Q_3$  oscila entre  $10^{-2.5}$  a  $10^{-4.5}$  F/cm<sup>2</sup>, mientras que  $n_3$  exhibe un comportamiento capacitivo al tomar valores entre 0.9 y 1.0.

En la Figura 59 se muestra la diferencia en los valores y el comportamiento de estos dos parámetros. Los valores de  $R_1$  se deben posiblemente al espesor tan pequeño de las películas de TiO<sub>2</sub> del cual se ha comentado anteriormente (TABLA XIX, pp. 159).

La presencia de la plata exhibe también comportamiento tipo “pared” en la resistencia al transporte iónico, hecho atribuido a los SS, o a la migración de electrones hacia la plata y no a la interfase, ya que en congruencia con el gráfico de Bode, se está llevando a cabo una reacción electródica. A partir de -0.7V, los valores de  $R_3$  y  $R_4$  disminuyen en concordancia con el voltamperograma cíclico. Este incremento en la densidad de corriente y disminución en  $R_3$  y  $R_4$  representan el inicio de la reducción de la superficie semiconductor en conjunción a la evolución de hidrógeno.

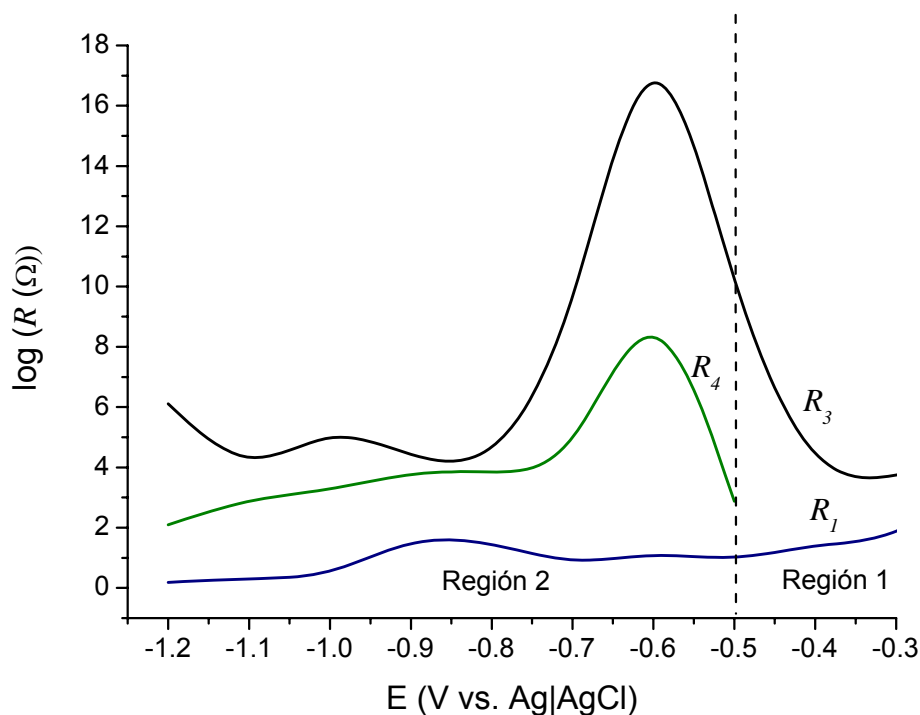


Figura 59. Curva logarítmica de los parámetros de transferencia de carga iónica en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $N_2(g)$ .  $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl,  $E_{AUX}$ : Pt(s).

Se observa el hecho que  $R_4 \ll R_3$  lo que podría aducir a un efecto positivo de la plata ya que siendo un metal, tiene una mayor cantidad de portadores de carga (electrones) que el material semiconductor, los cuales pueden transferirse a la disolución electrolítica con facilidad. Cabe mencionar que no se muestran los valores de  $R_2$ , correspondientes a la interfase TiO<sub>2</sub>-Ag. Estos valores son despreciables con respecto a los demás, lo que indica una buena adhesión de las partículas a la superficie semiconductor. Sin embargo, se realizaron simulaciones ignorando el parámetro  $R_2$ , con resultados infructuosos, lo cual

indicó que es necesaria la inclusión de este elemento de circuito aunque posteriormente su efecto no sea significativo en los resultados.

En la Figura 60 los valores de  $n_3$  típicamente oscilan entre 0.8 y 1.0 a lo largo de todas las Regiones, implicando una dispersión en la capacitancia de la superficie del  $\text{TiO}_2$  y su tendencia a almacenar carga. En congruencia con  $R_3$ , los valores de  $Q_3$  se incrementan a partir de -0.4V de forma constante hasta -0.6V que es la barrera que se observa en la curva de resistencias, confirmando la ocupación del segundo 50% de los SS, observando de esta manera el aumento de la resistencia al transporte, y la acumulación de carga en la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito.

Posteriormente, en donde los valores de  $R_3$  y  $R_4$  disminuyen con  $E_{CD}$ , este valor de  $Q_3$  sigue aumentando en menor medida pero hasta llegar a valores de  $10^{-2.5} \text{ F/cm}^2$ , del mismo orden calculado cuando se tenía solamente la superficie del  $\text{TiO}_2$  (Sección 3.5.2, pp. 123).

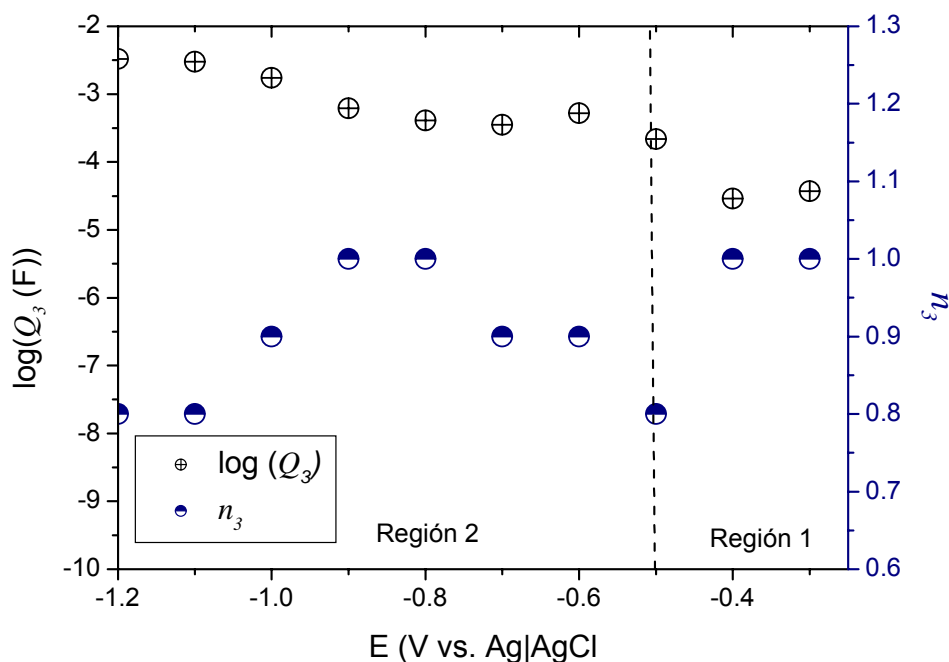


Figura 60. Gráfico doble del comportamiento de  $\log Q_3$  y  $n_3$  en función de  $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $N_2(g)$ .  
 $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl,  $E_{AUX}$ : Pt(s).

De cualquier modo, dado que  $R_4 \ll R_3$ , se puede deducir que existe un camino preferencial del transporte de cargas por medio de la interfase plata-electrolito que por la del TiO<sub>2</sub>-electrolito, en particular a través de la plata ( $R_4$ ), ya que muestra una resistencia mucho menor que  $R_3$ .

En la Figura 61 se muestra el comportamiento del  $CPE$  de la interfase Ag-electrolito. Se observa que los valores de  $n_4$  oscilan entre 0.8 y 1.0, implicando una superficie casi lisa así como un comportamiento capacitivo.

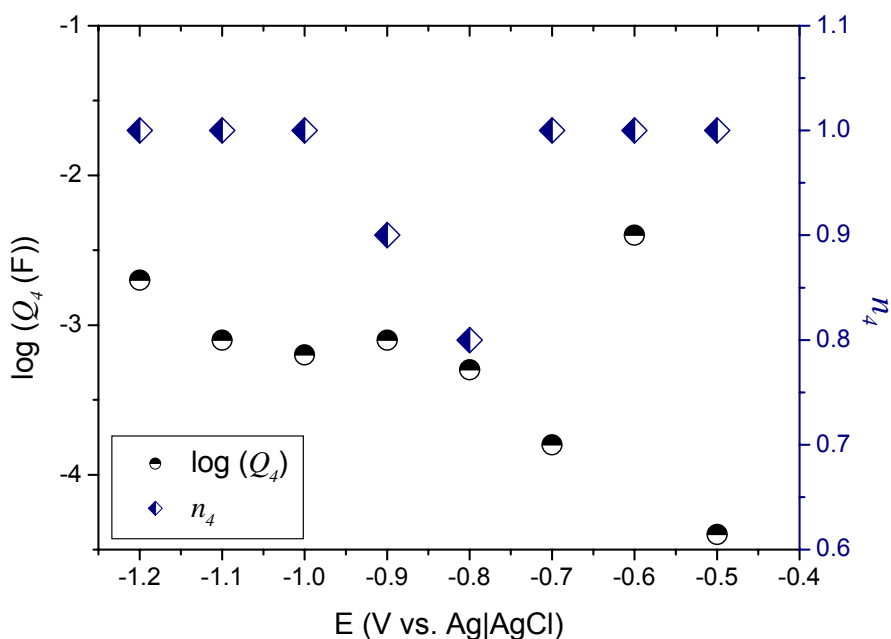


Figura 61. Gráfico doble del comportamiento de  $\log Q_4$  y  $n_4$  en función de  $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $N_2(g)$ .  
 $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl,  $E_{AUX}$ : Pt(s).

En congruencia con  $Q_3$ , los valores de  $Q_4$  aumentan hasta -0.6V en donde los valores de pseudocapacitancia se quedan entonces en un valor aproximado de  $10^{-3} \text{ F/cm}^2$ , parecido al valor de  $Q_3$ .

El valor característico  $f_3$  (que depende de  $R_3$ ,  $Q_3$  y  $n_3$ , como ya se aclaró en la sección anterior) también marca las diferencias entre una región y otra al mostrar un aumento brusco en -0.6V, relacionado con el llenado de los SS. Un aumento en la frecuencia característica  $f_3$  (TABLA XX) indica que las partículas de plata tienen un efecto positivo en el inicio del proceso de transferencia de carga iónica a la disolución electrolítica, debido a que éste se inicia a potenciales menos negativos que en ausencia de las partículas.

TABLA XX

VALORES ESTIMADOS DE LA FRECUENCIA ( $f$ ) A TRAVÉS DEL  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) Y A TRAVÉS DE LA INTERFASE  $\text{TiO}_2$ -ELECTROLITO ( $f_3$ ) EN FUNCIÓN DE  $E_{CD}$  UTILIZANDO UN ELECTRODO DE  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$  Y UN ELECTROLITO SOPORTE DE  $\text{KCl}$  0.5M SATURADO CON  $\text{N}_2(\text{g})$

$E_{CD}$ (V)	$\text{Log}(f_3$ (Hz))		$\text{log}(f_L$ (Hz))	
	Calc.*	%err	Calc.**	%err
-0.3	-0.03	8.7	2.1	10.8
-0.4	0.3	1.4	2.3	9.5
-0.5	-8.00	15.9	2.7	14.4
-0.6	-21.04	8.8	1.6	4.4
-0.7	-6.36	7.9	2.3	10.3
-0.8	-1.26	15.1	1.0	12.9
-0.9	-1.92	4.2	0.7	4.6
-1.0	-3.96	4.2	2.0	4.2
-1.1	-2.09	3.7	1.8	3.9
-1.2	-5.15	6.1	2.0	3.9

\*%error correspondiente a  $R_3$  \*\*%error correspondiente a  $R_l$

La misma situación ocurre con  $f_L$ , que en este caso exhibe valores mayores aunque en este caso si se observan cambios drásticos (imperceptibles al compararse con  $f_3$ ) en regiones propias de llenado de SS así como del inicio de transferencia de electrones a la especie electroactiva coadyuvada fuertemente por las partículas de plata, ya que este fenómeno no se observa en la Figura 44 (pp. 136) y en este caso es marcado (Figura 62).

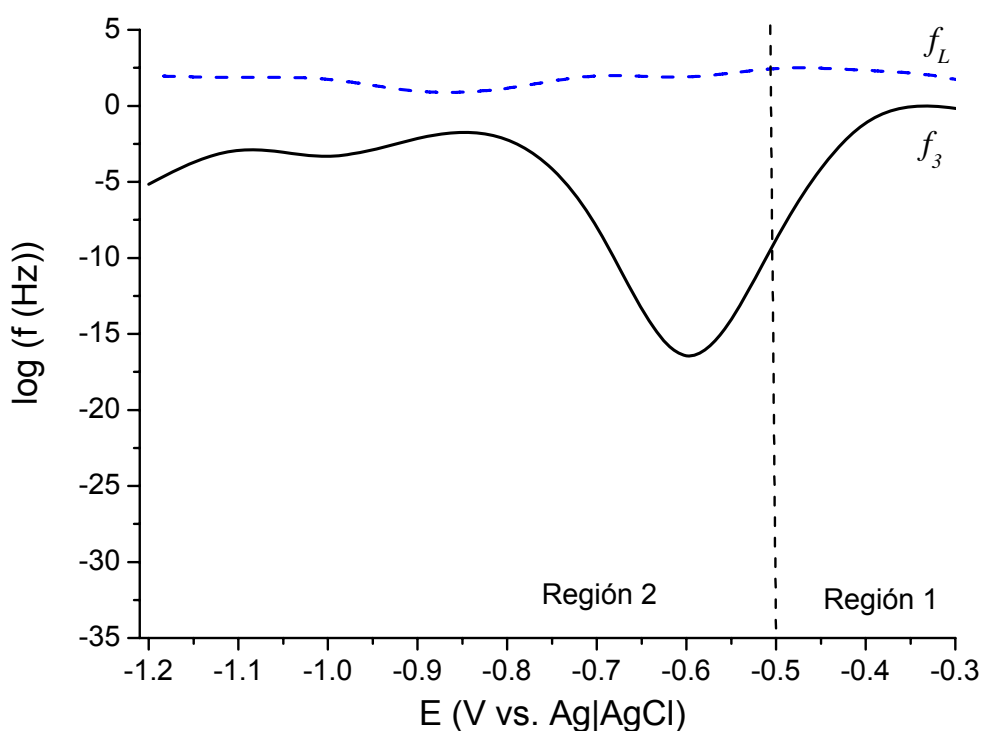


Figura 62. Curva de la frecuencia ( $\log(f)$ ) a través del  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) y a través de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$ .  
 $E_W$ : Ag- $\text{TiO}_2$ /FTO,  $E_{\text{REF}}$ : Ag|AgCl,  $E_{\text{AUX}}$ : Pt(s).

### 3.5.3.2. Electrolito soporte saturado de $\text{CO}_2(\text{g})$ .

Así como en el caso del electrodo de  $\text{TiO}_2$ /FTO, en este caso se identificó una región en función del potencial interfacial ( $E_{CD}$ ), de -0.3 a -1.2V vs. Ag|AgCl, la cual se ajusta a un circuito  $R(X(R(QR)))$ , el cual ya se explicó (Figura 56, pp. 155) en la sección anterior.



En la Figura 63 se muestra un gráfico de Nyquist donde se observan curvas de impedancias altas ( $E_{CD}$  -0.3 a -0.5V), entre 400 y 800 $\Omega$ . Sin embargo, a partir de -0.6V y hasta -1.2V, las impedancias disminuyen en función de  $E_{CD}$ , en un intervalo de 100 y 200 $\Omega$ .

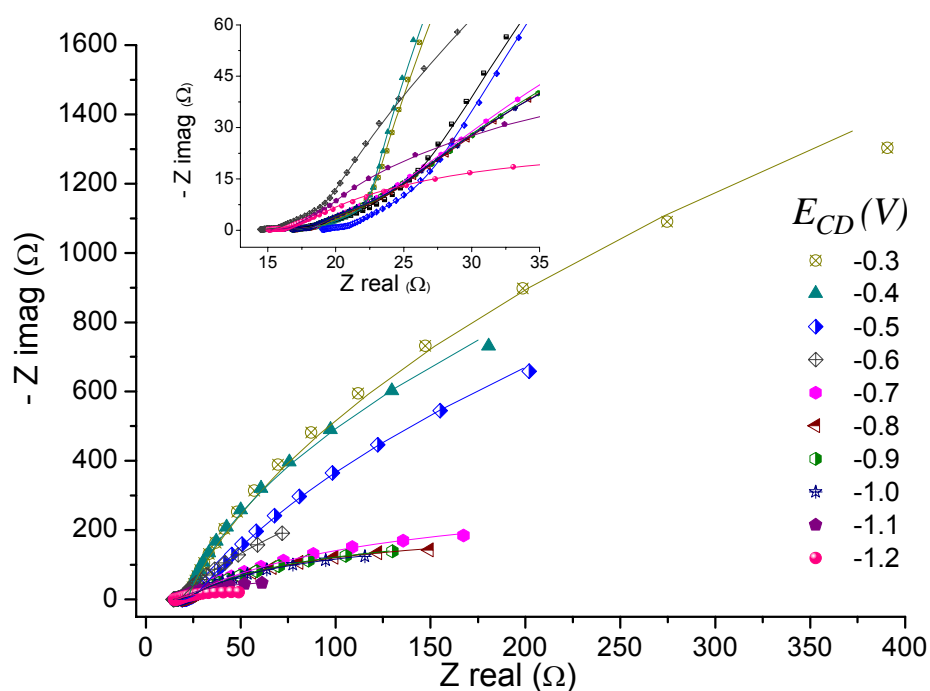


Figura 63. Gráfico de Nyquist para la Región 1 ajustada al circuito  $R(X(R(QX)))$  del sistema electroquímico con  $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl y  $E_{AUX}$ : Pt(s) y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO<sub>2</sub>(g).

En un intervalo de -0.8 hasta -1.2V el semicírculo tiene una forma achatada, lo cual puede explicarse en términos de un predominio del comportamiento difusional restringido, parecido a una impedancia de Gerischer [Bard y Faulkner, 2001; Brett y Brett, 1993], en donde la parte real es mayor que la imaginaria en la curva de Nyquist. Como en los otros casos, se observa igualmente el

“quiebre” de las curvas ya discutido, así como el desplazamiento a menores valores reales de impedancia (eje-X) a partir de valores de  $-0.6\text{V}$  vs.  $\text{Ag|AgCl}$ .

En la Figura 64, se muestran los gráficos de Bode para este sistema, en donde el comportamiento típico de almacenamiento de carga ocurre hasta  $-0.4\text{V}$  con ángulos aproximados a  $80^\circ$ . A partir de  $-0.5\text{V}$  y pronunciadamente después de  $-0.6\text{V}$  y hasta  $-1.1\text{V}$ , se observan las formas de curvas que indican una reacción electroquímica.

El inserto igualmente muestra que a partir de  $-0.6\text{V}$  hay una disminución notable en los valores de  $\log|Z|$ , indicando una disminución en la resistencia al transporte iónico.

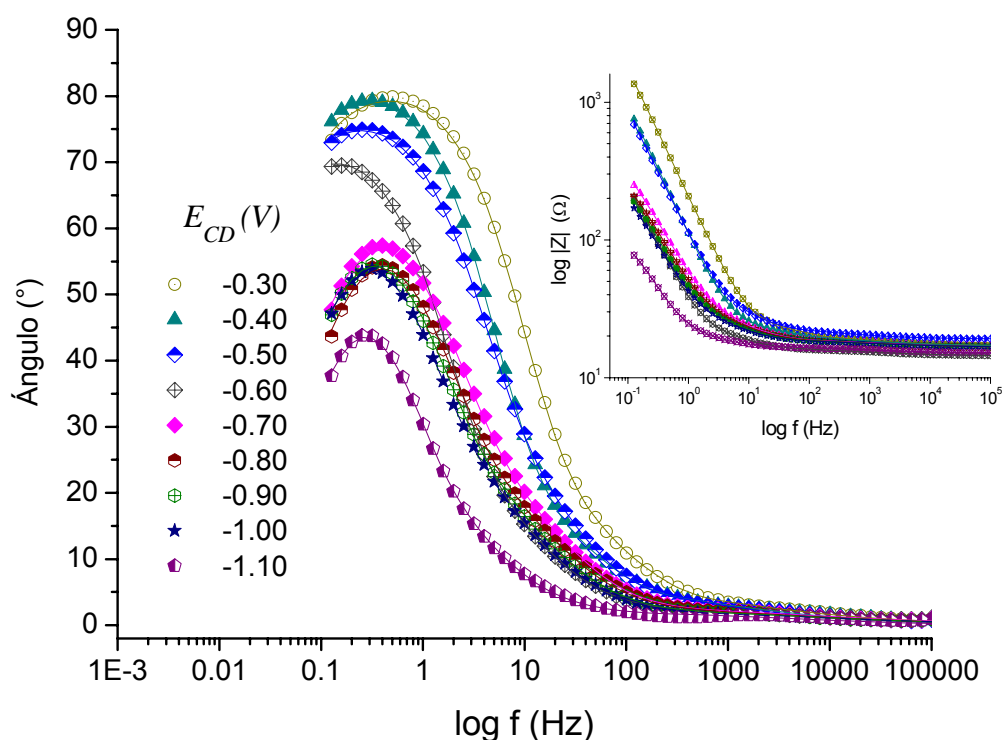


Figura 64. Gráfico de Bode para valores de  $E_{CD}$  ajustados al circuito  $R(X(R(QX)))$  del sistema electroquímico con  $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl y  $E_{AUX}$ : Pt(s) y un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO<sub>2</sub>(g).

El ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente dio como resultados los elementos de circuito contenidos para el modelo  $R(X(R(QR)))$ , y para el modelo  $R(QX)$  en el caso de  $E_{CD}$  -1.2V, cuyos parámetros han sido ya descritos anteriormente, cuyos valores se presentan en la TABLA XXI. Se observa que el valor de  $\log(R_1)$  presenta una tendencia similar como en casos anteriores por efecto del espesor de película. En el caso de  $\log(R_3)$ , cuyo valor oscila entre 1.85 y 16.98, aumenta en un intervalo muestra incrementos en su valor hasta un potencial de -0.6V, característico del llenado de los SS.

TABLA XXI

PARÁMETROS INTERFACIALES ESTIMADOS EN EL AJUSTE DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO CONFORMADO POR EL ELECTRODO DE Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO EN UN ELECTROLITO SOPORTE DE KCl 0.5M SATURADO CON CO<sub>2</sub>(g)

E <sub>CD</sub>	C <sub>EQ</sub>	log(R <sub>1</sub> (Ω))		log(R <sub>3</sub> (Ω))		log(Q <sub>3</sub> (F))	n <sub>3</sub>	
		Calc.	%err	Calc.	%err	Calc.*	Calc.	%err
-0.3	R(X(R(QR)))	0.82	10.2	16.98	8.9	-2.65	0.9	0.9
-0.4	R(X(R(QR)))	-0.13	5.8	15.83	5.5	-2.10	0.9	0.9
-0.5	R(X(R(QR)))	-0.88	2.4	16.23	6.6	-3.02	0.9	0.2
-0.6	R(X(R(QR)))	1.60	9.2	4.86	10.3	-2.64	1.0	1.8
-0.7	R(X(R(QR)))	1.52	5.9	4.71	5.2	-2.51	0.9	1.2
-0.8	R(X(R(QR)))	1.54	6.8	4.72	7.2	-2.47	0.9	1.9
-0.9	R(X(R(QR)))	1.59	6.1	4.83	7.2	-2.44	0.9	2.1
-1.0	R(X(R(QR)))	1.67	5.9	4.75	6.7	-2.46	0.9	2.7
-1.1	R(X(R(QR)))	1.62	23	3.09	23.0	-2.31	1.0	5.4
-1.2	R(QX)	0.83	0	1.85	8.0	-1.99	0.9	3.2

\*El error se basa en R<sub>3</sub>

Para R<sub>4</sub> no se observa la misma tendencia de R<sub>3</sub>, sino que disminuye eventualmente sin mostrar un comportamiento drástico. Por esta razón podría deducirse una transferencia electrónica favorecida a través de la interfase Ag-electrolito (Figura 65).

En comparación a la disolución saturada con N<sub>2</sub>(g), en este caso no hay un llenado de los SS pronunciado debido a la plata, ya que la curva de R<sub>4</sub> no muestra esa tendencia, sino solamente señala valores bajos de resistencia por los cuales puede haber preferencia de los electrones por la interfase Ag-electrolito. Sin embargo, no puede hablarse de una transferencia de carga iónica a la disolución electrolítica debido a que las curvas de Bode a potenciales

poco negativos indican solamente la polarización de la superficie curva en forma sigmoïdal.

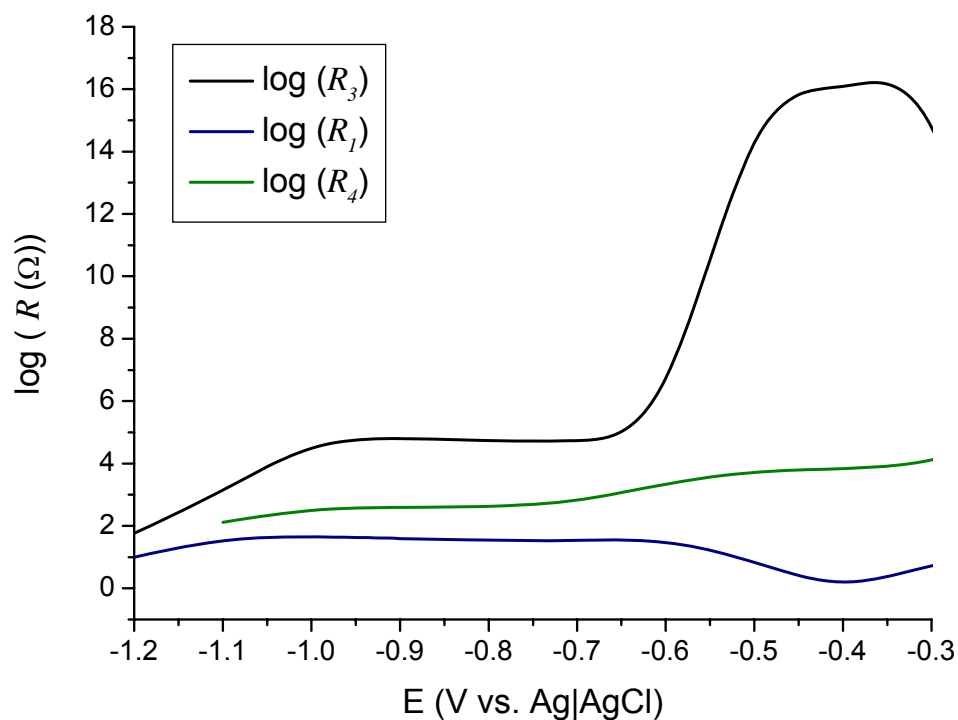


Figura 65. Curva logarítmica de los parámetros de transferencia de carga iónica en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con N<sub>2</sub>(g). E<sub>W</sub>: Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO, E<sub>REF</sub>: Ag|AgCl, E<sub>AUX</sub>: Pt(s).

En la TABLA XXII se muestran los parámetros estimados para la interfase TiO<sub>2</sub>-Ag, los cuales muestran un efecto positivo de la plata para donar electrones a la disolución electrolítica, en función de los valores de log(R<sub>4</sub>), que están dentro del intervalo de 2.12 y 3.96 a lo largo de todo el intervalo de potenciales interfaciales. El exponente  $n_4$  también está dentro de un comportamiento capacitivo al encontrarse sus valores entre 0.8 y 1.0. Los

valores de capacitancia dispersa están entre  $10^{-3.4}$  hasta  $10^{-2.8}$ F/cm<sup>2</sup>, encontrándose dentro del intervalo de un capacitor electroquímico [Conway, 1999].

TABLA XXII

PARÁMETROS DE LA INTERFASE Ag-ELECTROLITO EN EL AJUSTE DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO CONFORMADO POR EL ELECTRODO DE Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO EN UN ELECTROLITO SOPORTE DE KCl 0.5M SATURADO CON CO<sub>2</sub>(g)

$E_{CD}$	$\log(R_4 (\Omega))$		$\text{Log}(Q_4 (F))$		$n_4$	
	Calc.	%err	Calc.	%err	Calc.	%err
-0.3	3.96	13	-3.4	13.1	1.0	1.6
-0.4	3.82	9	-3.1	8.9	1.0	1.1
-0.5	3.77	6	-3.1	3.0	0.9	0.3
-0.6	3.38	4	-2.4	6.9	0.8	0.9
-0.7	2.75	13	-3.0	38.2	0.9	5.6
-0.8	2.61	12	-2.8	34	0.9	5.3
-0.9	2.60	11	-2.7	29.2	0.9	4.7
-1.0	2.57	9	-2.6	22.0	0.8	3.7
-1.1	2.12	10	-2.0	17.4	0.9	2.9

Estos mismos hallazgos se reflejan en la curvas de Nyquist. No es hasta un potencial aproximado a -0.7V en donde se observa una transferencia electrónica notable hacia el electrolito. En este caso particular, el llenado de los estados superficiales parece ser más lento ya que la curva de  $R_3$  es achatada, es decir, en un intervalo de potenciales el valor de  $\log(R_3)$  es alto y se mantiene en un intervalo 15.83 hasta 16.98 dentro de la intervalo de potencial interfacial de -0.3 hasta -0.5V. A partir de -0.6V, el intervalo de valores disminuye, encontrándose entonces este valor disminuye 4.71 hasta 4.86 (Figura 64), indicativo de polarización de la superficie semiconductor. A través de la plata

no se observan cambios abruptos en  $R_4$ , lo que pone de manifiesto una reacción electroquímica (Figura 65).

En la Figura 66 se observan valores de  $n_3$  que oscilan entre 0.9 y 1.0, indicando poca dispersión y considerando a  $Q_3$  como un capacitor ideal [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002]. En congruencia con  $R_3$  los valores de  $Q_3$  aumentan a medida de que  $E_{CD}$  se hace más negativo, indicando que el flujo de electrones hacia el llenado de estados superficiales con la misma tendencia a variar poco, como ya se explicó anteriormente.

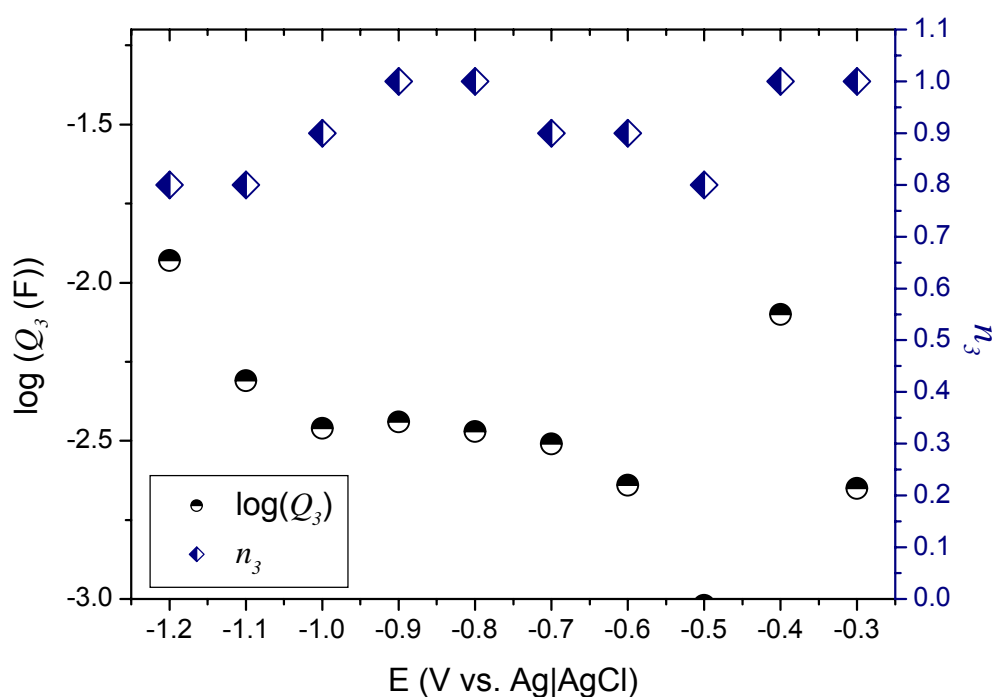


Figura 66. Gráfico doble del comportamiento de  $\log Q_3$  y  $n_3$  en función de  $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $N_2(g)$ .  
 $E_W$ : Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO,  $E_{REF}$ : Ag|AgCl,  $E_{AUX}$ : Pt(s).

En la Figura 67 se observan valores de  $n_4$  entre 0.8 y 1.0, como en los otros casos, indicando un comportamiento capacitivo. En congruencia con  $R_4$ , los valores de  $Q_4$  oscilan dentro de un intervalo de aproximado  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  F/cm<sup>2</sup>, de la misma forma que ocurrió en casos anteriores [Conway, 1999]. El voltamperograma cíclico indica el aumento de densidad de corriente, congruente con los valores bajos de resistencia en la interfase Ag-electrolito, indicando entonces una preferencia a través de la plata que a través del TiO<sub>2</sub> (Figura 35, pp. 119).

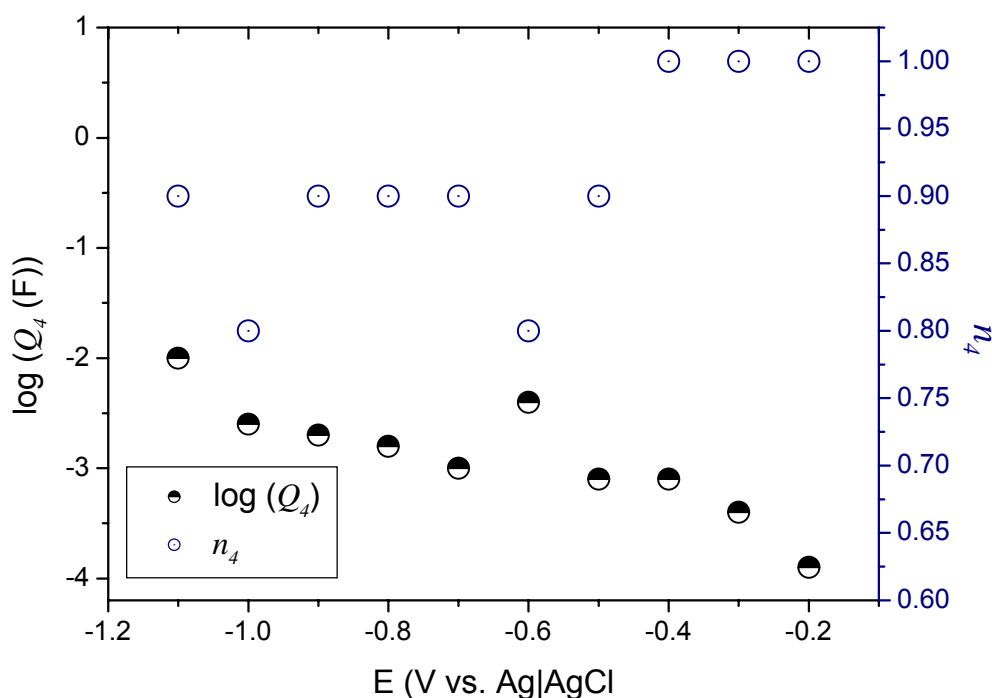


Figura 67. Gráfico doble del comportamiento de  $\log Q_4$  y  $n_4$  en función de  $E_{CD}$ , en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con CO<sub>2</sub>(g).  
E<sub>W</sub>: Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO, E<sub>REF</sub>: Ag|AgCl, E<sub>AUX</sub>: Pt(s).



El valor característico  $f_3$  también marca las diferencias entre una región y otra al mostrar un aumento brusco entre -0.4 y -0.6V, relacionado con el llenado de los SS (Figura 68), igualmente con un comportamiento de meseta. Un aumento en la frecuencia característica  $f_3$  con respecto a los valores reportados (TABLA XXIII, pp. 176) indica que las partículas de plata tienen un efecto positivo en el inicio del proceso de transferencia de carga iónica a la disolución electrolítica.

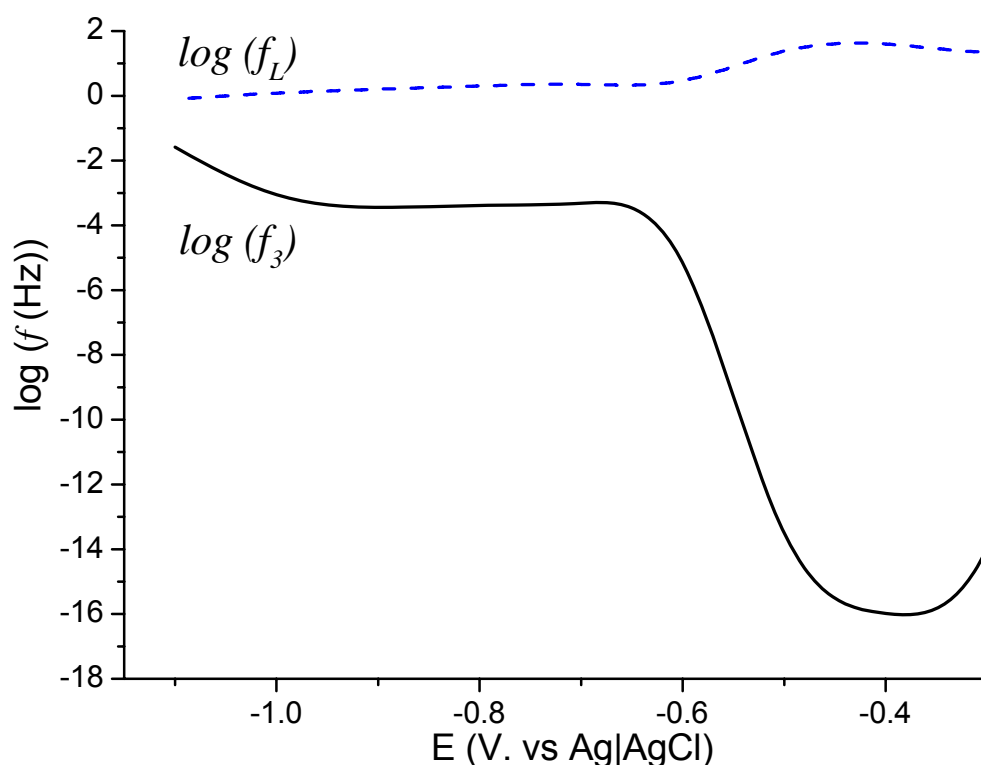


Figura 68. Curva de la frecuencia ( $f$ ) medida a través del  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) y a través de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $f_3$ ) en función del potencial interfacial en un electrolito soporte de KCl 0.5M saturado con  $\text{CO}_2(\text{g})$ .  
 $E_W$ : Ag- $\text{TiO}_2$ /FTO,  $E_{\text{REF}}$ : Ag|AgCl,  $E_{\text{AUX}}$ : Pt(s).

La misma situación ocurre con  $f_L$ , que en este caso exhibe valores mayores aunque en este caso sin observar cambios drásticos al compararse con  $f_3$  en regiones propias de llenado de SS en la región de potenciales anteriormente descrita (TABLA XXIII).

TABLA XXIII

VALORES ESTIMADOS DE LA FRECUENCIA ( $f$ ) A TRAVÉS DEL  $\text{TiO}_2$  ( $f_L$ ) Y A TRAVÉS DE LA INTERFASE  $\text{TiO}_2$ -ELECTROLITO ( $f_3$ ) EN FUNCIÓN DE  $E_{CD}$  UTILIZANDO UN ELECTRODO DE  $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$  Y UN ELECTROLITO SOPORTE DE  $\text{KCl}$  0.5M SATURADO CON  $\text{CO}_2(\text{g})$

$E_{CD}$	$\log(f_3 \text{ (Hz)})$		$\log(f_L \text{ (}\Omega\text{)})$	
	Calc.*	%err	Calc.**	%err
-0.3	-16.19	8.9	1.2	10.2
-0.4	-16.05	5.5	1.7	5.8
-0.5	-15.49	6.6	1.6	2.4
-0.6	-3.02	10.3	0.2	9.2
-0.7	-3.38	5.2	0.4	5.9
-0.8	-3.36	7.2	0.3	6.8
-0.9	-3.49	7.2	0.2	6.1
-1.0	-3.32	6.7	0.1	5.9
-1.1	-1.58	23.0	-0.1	23
-1.2	-0.60	8.0	0.8	0

\*%error correspondiente a  $R_3$  \*\*%error correspondiente a  $R_1$

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Este trabajo de investigación abordó la temática de la interacción electroquímica del  $\text{CO}_2$  en medios acuosos utilizando cátodos constituidos de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en FTO preparadas por métodos químicos así como en superficies de  $\text{TiO}_2$  modificadas con partículas de plata.

De forma preliminar, se detectaron los eventos catódicos (de electroreducción) del  $\text{CO}_2$  en las superficies de interés, procediendo posteriormente al estudio sistemático mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para la determinación de las trayectorias de transferencia electrónica así como de transferencia iónica que se favorecen en cada caso estudiado.

En base a un Modelo de Línea de Transmisión, se determinaron los diferentes procesos de transferencia de carga electrónica y iónica así como de polarización de la superficie predominantes en función un potencial interfacial aplicado ( $E_{CD}$ ).

#### 4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO TiO<sub>2</sub>/FTO

Se depositaron películas delgadas y transparentes de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos de FTO por descomposición organometálica del acetilacetonato de titanio. Los análisis por DTA-TG mostraron este evento de descomposición a 292°C así como otros eventos térmicos no significativos hasta temperaturas de 500°C. Se obtuvieron películas de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, identificadas mediante GIXRD, con un espesor de película promedio de 82-100nm, como se indicó mediante la caracterización óptica realizada por UV-Vis. El análisis morfológico por SEM y AFM indicó la formación de películas homogéneas con una rugosidad promedio de 2nm. El análisis por XPS reveló la presencia de depósitos estequiométricos de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie, tal y como inicialmente se determinó por GIXRD.

Se concluyó que la síntesis de películas delgadas sobre sustratos inertes mediante vías químicas representa una opción conveniente dado la baja inversión de equipo necesaria para obtener materiales estequiométricos y de superficie homogénea.

#### 4.2 MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO CON PARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA

Con respecto a la modificación del electrodo de TiO<sub>2</sub>/FTO mediante la técnica de DPP, se logró el electrodeposición de partículas de plata distribuidas de una forma homogénea con un diámetro promedio de 250nm

de diámetro sobre la superficie semiconductor. Los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas se desacoplaron, exhibiendo condiciones de crecimiento tipo CTC debido a la imposición de sobrepotenciales de nucleación y de crecimiento. Se determinó que el potencial y tiempo de nucleación más adecuados en este estudio fueron de  $-400\text{mV vs. }E_{QREF}$  y  $150\text{ms}$  respectivamente, mientras que los parámetros de crecimiento óptimas fueron  $-150\text{mV vs. }E_{QREF}$  y  $90\text{s}$ .

### **4.3 ESTUDIOS PRELIMINARES: REACCIÓN DE ELECTROREDUCCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN MEDIOS ACUOSOS**

Se realizó el estudio preliminar de la reducción de  $\text{CO}_2$  en medios acuosos para reproducir los experimentos realizados por Monnier *et al.* (1980), Tinnemans *et al.* (1983), Augustynski (1983) y Miles *et al.* (1984) y evaluar el material sintetizado bajo estas condiciones. Los resultados obtenidos en este trabajo fueron congruentes con los obtenidos por estos autores, concluyendo entonces que sí existe una interacción del  $\text{CO}_2$  en los cátodos de  $\text{TiO}_2$  estudiados.

### **4.4 ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

Se realizó un estudio sistemático con EIS en dos sistemas electroquímicos: el primero, utilizado como blanco, consistió en un electrolito soporte de  $\text{KCl } 0.5\text{M}$  saturado con  $\text{N}_2(\text{g})$  mientras que en el segundo se

saturó con  $\text{CO}_2(\text{g})$  para propósitos del estudio. Los cátodos que se utilizaron fueron el  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  así como  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  modificado por Doble Pulso de Potencial, logrando depositar partículas de plata ( $\text{Ag-TiO}_2/\text{FTO}$ ). Los resultados obtenidos por EIS se ajustaron a un circuito equivalente basado en MLT para electrodos porosos.

#### 4.4.1 Electrodo de $\text{TiO}_2/\text{FTO}$

Se detectaron dos vías de transferencia. La transferencia electrónica a través del  $\text{TiO}_2$  (sólido), observada a altas frecuencias, la cual fue denotada por  $R_1$ , así como la transferencia de carga en la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito, observada a bajas frecuencias ( $R_3$ ).

La resistencia a la transferencia electrónica a través de la película de  $\text{TiO}_2$  ( $R_1$ ) no presentó cambios abruptos en función del potencial interfacial ( $E_{CD}$ ) debido al espesor de película, fenómeno que se observó en todos los casos estudiados, indicando entonces un comportamiento de la transferencia electrónica a través del  $\text{TiO}_2$  independiente de  $E_{CD}$ .

Sin embargo, la transferencia de carga en la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito en los sistemas en los que se utilizó el cátodo  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  se correlaciona de una manera considerable con el valor de  $E_{CD}$ . En el caso de la disolución saturada con  $\text{N}_2$ , se observaron diferencias de impedancia que fueron desde un rango de 0 a  $10\text{k}\Omega$  para la parte real ( $Z_{\text{real}}$ ) y de 0 a  $300\text{k}\Omega$  para la parte imaginaria ( $-Z_{\text{imag}}$ ) dentro de un rango de  $E_{CD}$  de 0 a  $-0.4\text{V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$

(Figura 37, pp. 125), mientras que estos valores disminuyeron entre 7 y 2400 veces dentro de una región de potencial interfacial que oscilaba entre -0.6 y -1.2V (Figura 40, pp. 128) desde un rango de 0 a  $3\text{k}\Omega$  para la parte real ( $Z_{\text{real}}$ ) y de 0 a  $1.6\text{k}\Omega$  para la parte imaginaria ( $-Z_{\text{imag}}$ ). En el caso de la disolución saturada de  $\text{CO}_2$ , se determinaron intervalos de valores de 0 a  $500\Omega$  para la parte real ( $Z_{\text{real}}$ ) y de 0 a  $7\text{k}\Omega$  para la parte imaginaria ( $-Z_{\text{imag}}$ ) dentro de un rango de potencial de 0 a -0.4V vs. Ag|AgCl (Figura 47, pp. 142), mientras que estos valores disminuyeron a un rango 0 a  $140\Omega$  para la parte real ( $Z_{\text{real}}$ ) y de 0 a  $400\Omega$  para la parte imaginaria ( $-Z_{\text{imag}}$ ) (Figuras 48, pp. 143 y 51, pp. 146). Esta diferencia fundamental indica pone de manifiesto una interacción del  $\text{CO}_2$  con la superficie semiconductor (TiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>). El comportamiento observado es congruente con el MLT descrito por Bisquert *et al.* (2000) y por los trabajos realizados por su grupo de investigación [Fabregat-Santiago *et al.*, 2002; Mora-Serò y Bisquert, 2003; Pitarch *et al.*, 2004]. Asimismo, los resultados son congruentes con el modelo de llenado de los estados superficiales, descrito en la Figura 42 (pp. 132), observado en un rango estrecho de potenciales que fue desde -0.55 hasta -0.7V vs. Ag|AgCl.

#### 4.4.2 Electrodo de Ag-TiO<sub>2</sub>/FTO

Se reconocieron cuatro vías de transferencia. La transferencia electrónica a través del TiO<sub>2</sub> (sólido), observada a altas frecuencias, la cual fue denotada por la resistencia ( $R_1$ ), así como la transferencia de carga en la interfase TiO<sub>2</sub>-electrolito, observada a bajas frecuencias ( $R_3$ ), mismas que se describieron en la sección anterior. Adicionalmente, se detectó una interfase

TiO<sub>2</sub>-Ag, descrita por el parámetro ( $R_2$ ), la cual fue análoga a ( $R_1$ ), así como una interfase Ag-electrolito, descrita por ( $R_4$ ), la cual fue análoga a ( $R_3$ ).

De manera similar al electrodo de TiO<sub>2</sub>/FTO, la resistencia a la transferencia electrónica a través de la película de TiO<sub>2</sub> ( $R_1$ ) no presentó cambios abruptos en función del potencial interfacial ( $E_{CD}$ ) debido al espesor de película, fenómeno que se observó en todos los casos estudiados, indicando entonces un comportamiento de la transferencia electrónica a través del TiO<sub>2</sub> independiente de  $E_{CD}$ .

Sin embargo, la transferencia de carga en la interfase TiO<sub>2</sub>-electrolito en los sistemas en los que se utilizó el cátodo TiO<sub>2</sub>/FTO sí presentó una correlación importante en función de  $E_{CD}$ . En el caso de la disolución saturada con N<sub>2</sub>, se observaron diferencias de impedancia que fueron desde un rango de 0 a 2.25k $\Omega$  para la parte real ( $Z_{real}$ ) y de 0 a 1.7k $\Omega$  para la parte imaginaria ( $-Z_{imag}$ ) dentro de un rango de potencial interfacial de -0.3 a -1.2V vs. Ag|AgCl (Figura 57, pp. 157), mientras que en la disolución saturada con CO<sub>2</sub> estos valores se encontraron dentro de un rango 0 a 400 $\Omega$  para la parte real ( $Z_{real}$ ) y de 0 a 1.2k $\Omega$  para la parte imaginaria ( $-Z_{imag}$ ) (Figura 63, pp. 167). Aunque también existe una diferencia en los intervalos de valores de impedancia entre la disolución saturada de N<sub>2</sub> y la disolución saturada de CO<sub>2</sub>, estos valores se encuentran entre 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> $\Omega$  en ambos casos, lo cual indica una contribución de las partículas de Ag hacia la transferencia de carga desde el material a la disolución.



Por otro lado, los valores de la resistencia en la interfase  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  ( $R_2$ ) fueron muy bajos en comparación a las interfases Ag-electrolito y  $\text{TiO}_2$ -electrolito en el caso del electrodo de Ag- $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , implicando a su vez una buena adhesión de las partículas de plata sobre la superficie al observar una caída óhmica casi insignificante en el estudio.

Sin embargo, cabe mencionar que la inclusión de un elemento de circuito para dicha interfase representa una de las contribuciones más importantes de este estudio, ya que se obtuvieron resultados infructuosos al ignorar la presencia de esta interfase a pesar de los valores poco comparables de  $R_2$  frente a  $R_3$  y  $R_4$ .

Con respecto a la disolución saturada de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , también se observa el llenado de SS a potenciales mucho menos negativos (-0.3 a -0.5V vs Ag|AgCl), y observándose una meseta, indicando la polarización superficial, mientras que  $R_4$  mostró valores considerablemente menores que  $R_3$ , además de valores sin cambios abruptos, lo que sugirió una preferencia de la transferencia de carga vía las partículas de plata.

Este comportamiento se confirmó por las bajas impedancias observadas en las curvas de Nyquist y los valores de fase en las curvas de Bode. En el caso del electrodo original, el llenado de SS se presenta entre -0.55 y -0.7V vs Ag|AgCl, indicando que hay una influencia positiva de las partículas de plata al iniciar la reacción química a potenciales menos negativos.

#### 4.4.3 Comportamiento de las Interfases $\text{TiO}_2$ -electrolito, Ag-electrolito y $\text{TiO}_2$ -Ag.

La contribución más importante en el estudio de impedancia fue la determinación del comportamiento de las interfases  $\text{TiO}_2$ -electrolito, Ag-electrolito y  $\text{TiO}_2$ -Ag, así como la determinación de un llenado de estados superficiales (SS) existentes en ambos materiales.

El llenado de los SS se indicó por la variación del parámetro en la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $R_3$ ) en regiones de potencial donde la reacción de electroreducción no es esperada, pero sí una polarización de la superficie electródica (indicando el llenado de dichos estados). Después de esta región de alta resistencia, su considerable disminución, aproximadamente a partir de  $-0.8\text{V}$  vs  $\text{Ag|AgCl}$ , se debe a la promoción de los electrones que ocupan los SS hacia la BC del  $\text{TiO}_2$  y posteriormente a la especie electroactiva.

El efecto de la modificación con partículas de plata tiene un efecto positivo en el proceso de transferencia de carga a través de la interfase Ag-electrolito ( $R_4$ ), ya que presentó valores de resistencia a la transferencia mucho más bajos que aquellos de la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrolito ( $R_3$ ). Sin embargo, las formas de las curvas de ambas interfases son similares en la disolución electrolítica blanco, pero diferentes en la disolución saturada con  $\text{CO}_2$ , implicando un efecto significativo de éste frente a la modificación del electrodo.

La consideración de la interfase  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  representa una contribución fundamental en este estudio. Este parámetro podría considerarse despreciable debido a los valores poco comparables de  $R_2$  frente a  $R_3$  y  $R_4$ . Sin embargo, se ha determinado que para el ajuste adecuado de un circuito equivalente a los resultados experimentales, la consideración de este elemento de circuito fue crucial, dando así lugar a una modificación importante al MLT y el comportamiento de un electrodo poroso inicialmente descrito por el grupo de Bisquert. Se modeló entonces un circuito equivalente que describe el comportamiento de superficies porosas basado en el MLT, incluyendo la presencia de partículas metálicas sobre la superficie.

#### 4.5 RECOMENDACIONES

Es importante considerar que la captación del  $\text{CO}_2$  en medios acuosos está limitada por su baja solubilidad en agua, incluso bajo condiciones de alta presión [Perry *et al.*, 1998]. Partiendo de la premisa inicial de buscar soluciones que no impliquen un gasto energético y que se lleven a cabo bajo condiciones suaves (no contaminantes), se recomienda realizar el estudio de EIS en otros medios de reacción, como por ejemplo los Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente (LITA), los cuales permitirían realizar estudios en un rango de potenciales más amplio por no presentarse la evolución de hidrógeno, factor que fue limitante en esta investigación para explorar más a fondo el comportamiento de la superficie semiconductor. Estos solventes

cuentan con características particulares como bajas temperaturas de fusión (no-volátiles) [Koel, 2000], alta conductividad iónica [Hagiwara e Ito, 2000], un amplio rango de estabilidad térmica (~200-300°C) [Nishida *et al.*, 2003] así como química frente al agua y el oxígeno [Wilkes *et al.*, 1982]. Electroquímicamente exhiben ventanas electroquímicas amplias [Suárez *et al.*, 1997], por lo que se consideran como electrolitos soporte en reacciones donde interfiera la evolución de hidrógeno. En materia ambiental, representan excelentes candidatos para procesos de tecnologías limpias por su capacidad de reciclaje, no inflamabilidad y no toxicidad [Yang *et al.*, 2001].

## REFERENCIAS

- Abbott, A.P., Eardley, C.A. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in a Mixed Supercritical Fluid. *J. Phys. Chem. B* 104, 775-779 (2000).
- Alonso, M., Finn., E., Física. Volumen I: Mecánica. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., Wilmington; 451p. (1978).
- Arana, C., Keshavarz, M., Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> with electropolymerized films of vinyl-terpyridine complexes of Fe, Ni, and Co. *Inorganica Chimica Acta* 225, 285–295 (1994).
- Atkins, P., De Paula, J., Atkins's Physical Chemistry. Séptima Edición. Oxford University Press, New York., 1149p. (2002)
- Augustynski, J. Comments on the Paper "On the Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide at TiO<sub>2</sub> and Other Titanates" by A.H.A. Tinnemans, T.P.M. Koster, D.H.M.W. Thewissen, C.W. de Kreuk and A. Mackor. *J. Electroanal. Chem.* 145, 457–460 (1983).
- Azuma, M., Hashimoto, K., Hiramoto, M., Watanabe, M., Sakata. T. Carbon dioxide reduction at low temperatures on various metal electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 260, 441–445 (1989).
- Bard, A.J., Faulkner, L.R. Electrochemical Methods: fundamentals and applications. 2a. Edición. John Wiley and Sons, Inc., New York; 832p. (2001).
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G., McEvoy, S. Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* 1[4], 439-458 (1999).
- Bisquert, J. G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, P. Bogdanoff, E.C. Pereira. Doubling Exponent Models for the Analysis of

Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> Nanoporous in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B.* 104, 2287-2298 (2000).

Bisquert, J., García-Belmonte, G., Pitarch, A. An Explanation of Anomalous Diffusion Patterns Observed in Electroactive Materials by Impedance Methods. *Chem. Phys. Chem.* 3, 287-292 (2003).

Blanco, L.M. Electroquímica Analítica. Teoría y Práctica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey; 213p. (2003).

Bott, A.W. Electrochemistry of Semiconductors. *Current Separations.* 17:3, 87-91 (1998).

Boukamp, B.A.. Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS) Users Manual, pp. 9-11, (1989).

Bockris, J. O'M. Reddy, A.K.N. Modern Electrochemistry. An Introduction to an Interdisciplinary Area. Vols. 1-2. Plenum Publishing Corporation, New York: 1432p. (1973).

Brazdil, J.F.; Toft, M.A.; Bartek, J.P.; Teller, R.G.; Cyngier, R.M. Sol-Gel Method for preparing Vanadium-Antimony Oxide Catalysts. *Chem. Mater.* 10, 4100-4103 (1998).

Brett, C.M.A., Brett, A.M.O. Electrochemistry: principles, methods, and applications. Oxford University Press, New York; 427p. (1993).

Brinker, C. J., Scherer, G.W. Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., New York; 908p. (1990).

Buttitta, L. Electrocatalytic activity of different metals on carbon dioxide electroreduction processes at high pressure. Tesis de Doctorado. Politecnico di Milano, (2000).

Claus, P., Hofmeister, H. Electron Microscopy and Catalytic Study of Silver Catalysts: Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde *Journal of Physical Chemistry B* 103(14), 2766-2775 (1999).

- Conway, B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York: 698p. (1999).
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6a. Edición. John Wiley and Sons, New York; 1376p. (1999).
- Cueto, L.F., Torres-Martínez, L.M., Sánchez, E. Hirata, G.A. Optical and Morphological Properties of Zirconia and Titania Sol-Gel Films Supported on Glass Substrates. *Materials Characterization* 55 263-271 (2005).
- Cullity, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Reading; 575p. (1978).
- Daniel, M.C., Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* 104, 293-346 (2004).
- Dávila-Martínez, R.E., Cueto, L.F., Sánchez, E.M. Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO<sub>2</sub>/FTO thin films. *Surface Science* 600, (2006).
- De Jongh, K.E., Vanmaekelbergh, D. Investigation of the Electronic Transport Properties of Nanocrystalline Particulate TiO<sub>2</sub> Electrodes by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* 101, 2716-2722 (1997).
- De Levie. On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions. *E. Acta* 8, 751-780 (1963).
- De Levie. On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions – IV. *E. Acta* 9, 1231-1245 (1964).
- De Levie. The Influence of Surface Roughness of Solid Electrodes on Electrochemical Measurements. *E. Acta* 10, 113-130 (1965).

- Dolores-Perez, M., Otal, E., Bilmes, S.A., Soler-Illia, G.J.A.A., Crepaldi, E.L., Grosso, D., Sanchez, C. Growth of Gold Nanoparticle Arrays in TiO<sub>2</sub> Mesoporous Matrixes. *Langmuir*, 20(16), 6879-6886 (2004).
- Donne, S.W., Kennedy, J.H. Transmission Line Modeling of the Manganese Oxide Electrode in Concentrated KOH Electrolytes. *J. of Applied Electrochemistry* 34, 477-486 (2004).
- Fabregat-Santiago, F., García Belmonte, G., Bisquert, J., Zaban, A., Salvador, P. Decoupling of Transport, Charge Storage, and Interfacial Charge Transfer in the Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/Electrolyte System by Impedance Methods. *J. Phys. Chem. B.* 106, 334-339 (2002).
- García-Méndez, M. Caracterización por XPS y HRTEM de Películas Delgadas de Siliciuros de Co-Ni. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. (2000).
- Goodhew, P.J., Humphreys, F.J. *Electron Microscopy and Analysis*. 2a. Edición. Taylor and Francis, London; 232p. (1988).
- Gorer, S., Hsiao, G.S., Anderson, M.G., Stiger, R.M., Lee, J., Penner. R.M. A hybrid electrochemical/chemical synthesis of semiconductor nanocrystals on graphite: a new role for electrodeposition in materials synthesis. *Electrochimica Acta*, 43(19), 2799-2809(11) (1998).
- Gurin, V.S., Poroshkov, V.P. Nanofabrication in adsorbed layer of silver ions on TiO<sub>2</sub> films by voltage pulses in STM. *Microelectronic Engineering* 30(1-4), 455-458 (1996).
- Halmann, M., Aurian-Blajeni. B. Electrochemical reduction of carbon dioxide at elevated pressures on semiconductor electrodes in aqueous solutions. *J. of Electroanal. Chem.* 375, 379-382 (1994).
- Hagiwara, R., Ito, Y. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry* 105, 221-227 (2000).



- Hens, Z. The Electrochemical Impedance of One-Equivalent Electrode Processes at Dark Semiconductor/Redox Electrodes Involving Charge Transfer through Surface States. 1. Theory. *J. of Phys. Chem. B* 103(1), 122 (1999).
- Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. 7a. Edición. John Wiley and Sons, Inc., New York; 673p. (1995).
- Koel, M. Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 49, 145-155 (2000).
- Lehninger, A.L., Nelson D.L., Cox, M.M. Principles of Biochemistry with an Extended Discussion of Oxygen-Binding Proteins. 2a Edición. Worth Publishers, Inc., New York; 1013p. (1993).
- Liu, H., Favier, F., Ng, K., Zack, M.P., Penner, R.M. Size-selective electrodeposition of meso-scale metal particles: a general method. *Electrochimica Acta* 47 671-677 (2001).
- Liu, H., Penner, R.M. Size-Selective Electrodeposition of Mesoscale Metal Particles in the Uncoupled Limit. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 9131-9139 (2000).
- Lüth, H. Surfaces and Interfaces of Solid Materials. 3a. Edición. Springer Verlag, New York; 487p. (1995).
- Macleod H.A. Thin Film Optical Filters. 3a. Edición. Institute of Physics Publishing, London; 671p. (2001).
- Masera, O., Sheinbaum, C. Mitigación de Emisiones y Prioridades de Desarrollo Nacional. (2006). Sitio web: <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/437/masera.html>. Fecha de acceso: 1º de septiembre de 2006.
- Miles, M.H., Fletcher, A.N., McManis, G.E. Electrochemical Reduction Reactions Involving Formic Acid. *J. Electroanal. Chem.* 163, 429-436 (1984).

- Monnier, A., Augustynski, J., Stalder, C. On the Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide at  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ -Ru Cathodes. *J. Electroanal. Chem.* 112, 383-385 (1980).
- Moriguchi, I., Maeda, H., Teraoka, Y., Kagawa, S. Preparation of a  $\text{TiO}_2$  Nanoparticulate Film Using a Two-Dimensional Sol-Gel Process. *Chem. Mater.* 9(4), 1050-1057 (1997).
- Mora-Seró, I., Bisquert, J. Fermi Level of Surface States in  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles. *Nanoletters* 3(7), 945-949 (2003).
- Moulder, J.F., Sticke, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2a. Edición. Physical Electronics Division, Eden Prairie; 261p. (1993).
- Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3a. Edición. John Wiley and Sons, Inc., New York; 448p. (1978).
- Nishida T., Yasutaka T., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. of Fluorine Chem.* 120, 135-141 (2003).
- Ogura, K., Yoshida, I. Electrocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to methanol. Part 9: mediation with metal porphyrins. *J. of Molecular Catalysis* 47, 51-57 (1988).
- Ohya, T. Studies on Preparation and Application of Halogen-Free Aqueous Titanate Solutions. Tesis de Doctorado. Gifu University, Japón. (2003).
- O'Reagan, B., Grätzel, M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature* 353, 737-740 (1991).
- Pascual, J., Camassel, J., Mathieu, H. Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of  $\text{TiO}_2$ . *Phys. Rev. B.* 18, 5606 (1978).
- Penner. R.M. Mesoscopic Metal Particles and Wires by Electrodeposition. *Journal of Physical Chemistry. B.*, 106(13) 3339-3353 (2002).

- Perry, R., Green, D., Maloney, J. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7a. Edición. McGraw-Hill, New York: 2640p. (1997).
- Pitarch, À., Garcia-Belmonte, G., Mora-Serò, I., Bisquert, J. Electrochemical Impedance Spectra for the Complete Equivalent Circuit of Diffusion and Reaction under Steady-State Recombination Current. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2983-2988 (2004).
- Plieth, W., Dietz, H., Sandmann, G., Meixner, A., Weber, M., Moyer, P., Schmidt. Nanocrystalline Structures of Metal Deposits Studied by Locally Resolved Raman Microscopy. *Electrochimica Acta*, 44 (21/22), 3659-3666 (1999).
- Poroshkov, V.P., Gurin, V.S. Surface structures on titanium dioxide electrodes after electrochemical silver deposition. *Surface Science* 331-333, 1520-1525 (1995).
- Probst, O., Valladares, J. Celdas Solares Electroquímicas. *Transferencia, ITESM*, Año 12, Número 47, (1999).
- Putnis, A. Introduction to Mineral Sciences. 2a. Edición. Cambridge University Press, New York; 1992. 457p. (1992).
- Saber, Kh., Koch, C.C., Fedkiw, P.S. Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc. *Mat. Sc. and Eng.*, A341 174-181 (2003).
- Sandmann, G., Dietz, H., Plieth, W. Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method. *J. of Electroanal. Chem.* 491, 78-86 (2000).
- Scheludko, A., Todorova, M., *Bull. Acad. Bulg. Sci. Phys.*, 3 61 (1952).
- Scibioh, M.A., Ragini, P.V., Rani, S., Vijayaraghavan, V.R., Viswanathan, B. Reduction of CO<sub>2</sub> by nickel (II) macrocycle catalyst at HMDE. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 113(4), 343-350 (2001).

- Skoog, D.A., Leary, J.J. *Análisis Instrumental. Cuarta Edición.* McGraw-Hill Interamericana de España, S.A., Madrid:935p. (1994).
- Smart, L., Moore, E. *Química del Estado Sólido: una introducción.* Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., Wilmington; 301p. (1995).
- Suarez, P.A.Z., Selbach V.M., Dullius, J.E.L., Einloft, S., Piatnicki, C.M.S., Azambuja, D.S. de Souza, R.F., Dupont, J. Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts. *Electrochemical Acta* 42(16), 2533-2535 (1997).
- Subramanian, V., Wolf, E., Kamat, P.V. Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Films? *Journal of Physical Chemistry B*, 105 11439-11446 (2001).
- Sullivan, B.P., Krist, K., Guard, H.E. *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide.* Elsevier Science, New York:300p. (1992).
- Tada, H., Tanaka, M. Dependence of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Activity upon Its Film Thickness. *Langmuir* 13, 360-364 (1997).
- Takahashi, Y., Ohsugi, A., Arafuka, T., Ohya, T., Ban, T., Ohya, T. Development of New Modifiers for Titanium Alkoxide-Based Sol-Gel Process. *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.* 17, 227-238 (2000).
- Tinnemans, A.H.A., Koster, T.P.M., Thewissen, D.H.M.W., de Kreuk, C.W., Mackor, A. On the Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide at TiO<sub>2</sub> and other Titanates. *J. Electroanal. Chem.* 145, 449-456 (1983).
- Tseng, I-H., Chang, W-C., Wu, J.C.S. Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 37-48 (2002).
- Ueda, M., Dietz, H., Anders, A., Knepe, H., Meixner, A., Plieth, W. Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles. *E. Acta.* 48, 377-386 (2002).

- van de Lagemaat, J., Frank, A.J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.* 104, 4292-4294 (2000).
- Van Zeghbroeck, B. Principles of Semiconductor Devices (2004). Sitio web: <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/intro.htm>. Fecha de acceso: 13 de junio de 2007.
- Vanmaekelbergh, D., de Jongh, K.E. Driving Force for Electron Transport in Porous Nanostructured Photoelectrodes. *J. Phys. Chem. B.* 103(5), 747-750 (1999).
- Vladikova, D. The Technique of the Differential Impedance Analysis. Part 1. Basics of the Impedance Spectroscopy. *Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"*. L14-1 – L14-25 (2004).
- Weast, R.C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. CRC Press, Inc., Cleveland: 2348p. (1978).
- Weimer T., Schaber K., Spetch M, Bandi A. Methanol from atmospheric carbon dioxide: A liquid zero emission fuel for the future. *Energy Conversion and Management* 37(6-8), 1351-1356 (1996).
- Wilkes, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A., Hussey, C.L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Syntesis. *Inorg. Chem.* 21, 1263-1264 (1992).
- Wolf, A., De Oliveira, A.L., Kiener, C., Brinkmann, R., Bönnemann, H., Schüth, F. Silver Supported on Titania as a Catalyst for the Selective Low-temperature Epoxidation of Propene, Max-Planck Institut für Kohlenforschung, 2004.
- Yacamán, M.J., Reyes, J. Microscopía Electrónica. Una visión del microcosmos. Fondo de Cultura Económica. México, D.F.: 143p. (1995).
- Yae, S., Kitagaki, M., Hagihara, T., Miyoshi, Y., Matsuda, H., Parkinson, B.A., Nakato, Y. Electrochemical deposition of fine Pt particles on n-Si electrodes

for efficient photoelectrochemical solar cells *Electrochimica Acta*, 47(1-2) 345-352 (2001).

Yin, X., Moss, J.R. Recent Developments in the Activation of Carbon Dioxide by Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 181, 27-59 (1999).

Yang, H., Gu, Y., Deng, Y., Shi, F. Electrochemical activation of carbon dioxide in ionic liquid: synthesis of cyclic carbonates at mild reaction conditions. *Chem. Comm.*, 274-275 (2002).

Yoshida, S., Yajima, G. *Optical Thin Films and Devices*. University of Tokyo Press, Tokyo: 275p. (1994).

Zhang, J., Evans, P., Zangari, G. Electrodeposition of Sm–Co nanoparticles from aqueous solutions *J. Magnetism and Magnetic Mats.* 283(1), 89-94 (2004).

Zoval, J.V., Stiger, R.M., Biernacki, P.R., Penner, R.M. Electrochemical Deposition of Silver Nanocrystallites on the Atomically Smooth Graphite Basal Plane. *J. of Phys. Chem.* 100(2), 837-844 (1996).

Zoval, J.V., Lee, J., Gorer, S., Penner, R.M. Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* 102(7), 1166-1175 (1998).

## APÉNDICES

## APÉNDICE A

### PROCESO DE DOPADO, ESTADOS SUPERFICIALES Y ENERGÍA DE FERMÍ EN UN SEMICONDUCTOR TIPO N



## APÉNDICE A

### PROCESO DE DOPADO, ESTADOS SUPERFICIALES Y ENERGÍA DE FERMÍ EN UN SEMICONDUCTOR TIPO N

#### A.1 Proceso de dopado

Un método para generar portadores de carga, ya sean electrones o huecos en un semiconductor es el dopado, el cual implica la adición de un elemento diferente en el semiconductor, como la introducción de una minoría de átomos del Grupo III (por ejemplo Al) o del Grupo V (por ejemplo P) en una red de átomos del Grupo IV (por ejemplo Si) [Smart y Moore, 1995].

La adición de Al en Si introduce 4 niveles de energía vacíos, o huecos, en el material (Figura 69(a)), los cuales se posicionan cerca de la frontera superior de la banda de valencia, facilitando el movimiento de electrones provenientes de la banda de valencia a estos niveles de energía. Aquí se obtiene entonces un semiconductor tipo p. Por el contrario, la introducción de P en Si resulta en un exceso de electrones (c), o niveles de energía ocupados en la brecha de banda, facilitando la promoción de éstos a la banda de conducción obteniendo un semiconductor tipo n (Figura 69(c)) [Bott, 1998].

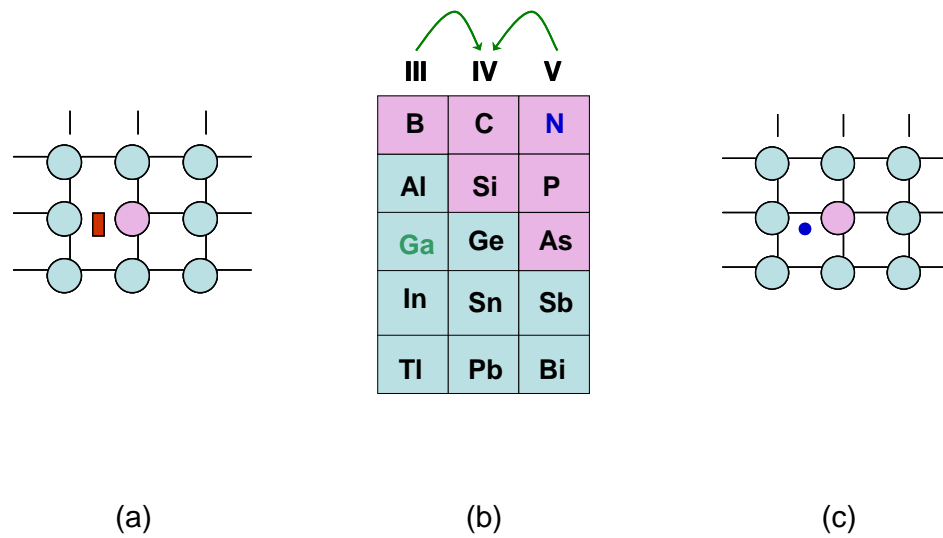
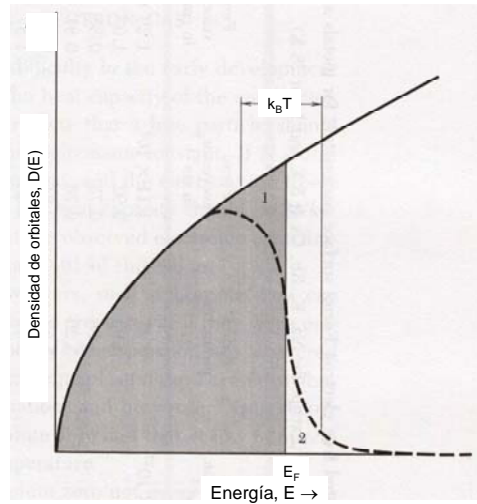


Figura 69. Esquema del proceso de dopado para la obtención de semiconductores (a) tipo p y (b) tipo n.

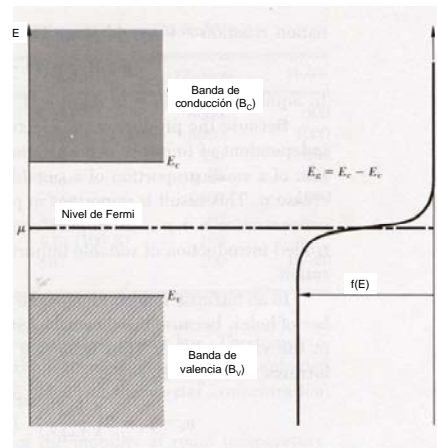
## A.2 Energía de Fermi en un semiconductor tipo n

El nivel de Fermi ( $E_F$ ) es un concepto importante en el estudio de los semiconductores. Se define como el nivel de máxima ocupación electrónica de un material a una temperatura de 0K y es característica de cada material.

En un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi se encuentra exactamente a la mitad de la  $E_g$  a 0K (Figura 70, sección 1).



(a)



(b)

Figura 70.(a) A temperaturas de 0K no existe flujo de electrones y el estado de máxima ocupación electrónica corresponde a  $E_F$ . (b) En un semiconductor intrínseco y a 0K,  $E = E_F$ , situándose ésta energía a la mitad de  $E_g$ , siendo  $F(E) = 0.5$

En el estado de menor energía posible (0K) los electrones están en un nivel de ocupación que corresponde al nivel de Fermi, obedeciendo el Principio de Exclusión de Pauli y siguiendo la distribución de Fermi-Dirac (ecuación 37):

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (37)$$

donde  $f(E)$  es la probabilidad de que una partícula (electrón) tenga una energía  $E$ ,  $E_F$  es la energía de Fermi,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y el 1 del denominador corresponde a un parámetro proveniente de considerar a un electrón como partícula indistinguible [Kittel 1995]. A bajas temperaturas, los estados energéticos por debajo del nivel de Fermi tienen una probabilidad de 1, y aquéllos por encima de la energía de Fermi esencialmente de cero y dado que a 0K,  $E=E_F$  y por lo tanto  $f(E)$  toma un valor de  $\frac{1}{2}$  (considerado también como un promedio entre 0 y 1 [Lüth, 1995]).

Al excitarse los electrones, incrementan su energía en múltiplos de  $k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura, los electrones empiezan a fluir, y se promueven a la banda de conducción (Figura 70, sección 2, línea punteada) [Kittel, 1995].

En un semiconductor tipo n (Figura 71(a)), el exceso de portadores de carga negativos tienen valores energéticos más altos que lo que tendría un semiconductor intrínseco, por lo tanto, el nivel de Fermi se sitúa ligeramente por debajo de la banda de conducción ya que se introducen niveles ocupados y estableciéndose un nivel de energía de donador ( $E_D$ ), facilitando el salto de los electrones a la banda de conducción [Bott, 1998].

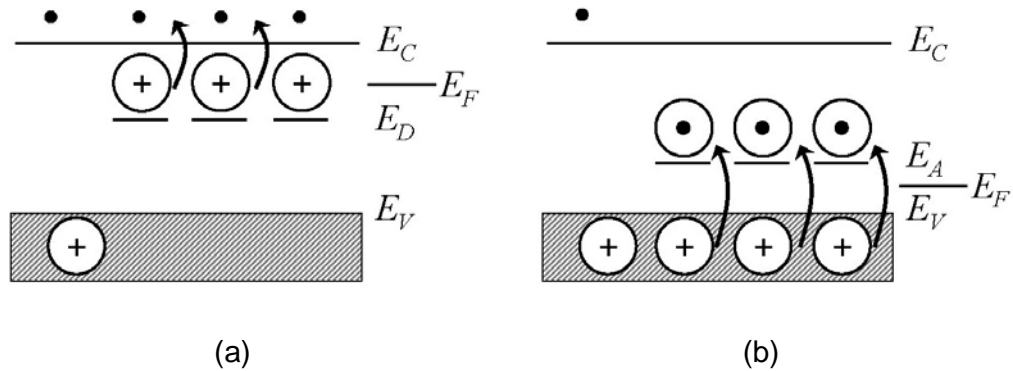


Figura 71. Posición del Nivel de Fermi ( $E_F$ ) en un semiconductor (a) tipo n y (b) tipo p, así como el establecimiento de la Energía de Donador ( $E_D$ ) en un semiconductor tipo n y la Energía de Aceptor ( $E_A$ ) en un semiconductor tipo p [Bott, 1998].

Por el contrario, en un semiconductor tipo p (Figura 71(b)) la mayoría de portadores de carga son los huecos y la minoría los electrones. Al introducirse huecos en exceso, la energía de Fermi se sitúa ligeramente por encima de la banda de valencia, debido a que se han introducido orbitales desocupados, en comparación con un semiconductor intrínseco [Bott, 1998, Bockris y Reddy, 1975]. Se establece, de igual manera, un nivel energético de aceptor ( $E_A$ ). Para estos electrones en la banda de valencia, es mucho más difícil promoverse a la capa de conducción, en comparación a un semiconductor tipo n [Smart y Moore, 1995].

### A.3 Estados Superficiales

Un estado superficial (SS) se crea por enlaces covalentes incompletos en la superficie de un semiconductor. Se manifiestan como niveles de energía dentro de la Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ ). Estos estados superficiales reciben también el nombre de estados de Tamm-Schockley. Los SS están presentes en cualquier material semiconductor, y tienen localización

diferente por encima de la banda de valencia del material según el material en cuestión [Zeghbroeck, 2004].

Las nanopartículas semiconductoras contienen un gran número de trampas y la densidad de carga atrapada llega a ser mucho mayor que la carga libre dentro del material [de Jongh y Vanmaekelbergh, 1997]. Pueden distinguirse dos tipos de electrones localizados en la energía de banda: aquellos dentro de las nanopartículas y aquellos en la superficie. Los primeros no interactúan directamente con la especie en solución, solamente con la banda de conducción. En concordancia, las trampas internas y los estados de la banda de conducción permanecen en equilibrio incluso si el nivel de Fermi aumenta, implicando que la ocupación de estas trampas  $f_i$  con energía  $E_i$  se caracteriza también por el nivel de Fermi  $E_F$  :

$$F_i = F(E_i - E_F) \quad (38)$$

donde F es la función de distribución de Fermi-Dirac.

Los SS en la  $E_g$  representan la trayectoria dominante para la transferencia electrónica entre la superficie (nanométrica) semiconductoras y la especie electroactiva en disolución [Mora-Serò y Bisquert, 2003].

## APÉNDICE B

### TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DELGADAS

## APÉNDICE B

### TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DELGADAS

Existen diversas técnicas para la caracterización de películas delgadas que utilizan un haz incidente de electrones, iones o fotones, los cuales interactúan con la superficie excitándola, con la subsecuente emisión de combinaciones de haces secundarios de electrones, iones o fotones, llevando consigo información estructural y química durante ese proceso. Una vasta colección de acrónimos ha surgido para diferenciar las técnicas como se observa en la Tabla XXIV

TABLA XXIV

#### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DELGADAS

Haz primario	Rango de energía (keV)	Señal secundaria	Acrónimo en inglés	Nombre en inglés	Nombre en español	Aplicación
Electrón	0.3-40	Electrón	SEM	Scanning Electrón Spectroscopy	Microscopía Electrónica de Barrido	Morfología Superficial
	1-30	Rayos-X	EDS	Energy Dispersive Spectroscopy	Espectroscopia de Rayos-X por dispersión de energía	Composición de una región superficial
	0.5-10	Electrón	AES	Auger Electron Spectroscopy	Espectroscopia de electrones Auger	Composición de una capa superficial



Fotón	>1	Rayos-X	GIXRD	Grazing-incidence X-Ray Diffraction	Difracción de Rayos-X de haz rasante	Estructura cristalina de una superficie
	>1	Electrón	XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X	Composición superficial

## B.1 Métodos Estructurales

### Difracción de Rayos-X

La radiación X (Rx) se produce bombardeando un trozo de metal con electrones de alta energía, con lo cual se crea una diferencia de potencial debido al filamento que emite los electrones (cátodo) y el metal que sirve de blanco (ánodo). La energía transportada por unidad llega al orden de kilowatts, y solo una parte de ésta se transforma en radiación X, disipándose el resto de la energía en forma de calor en el ánodo. El espectro de Rx emitido es característico al metal utilizado [Cullity, 1978].

En la difracción de Rayos-X (DRX), un haz colimado de Rayos-X con longitud de onda  $\lambda$  se hace incidir sobre una muestra y se difracta por las fases cristalinas de acuerdo a la Ley de Bragg, que indica bajo que condiciones de longitud de onda y ángulo de incidencia se logran los máximos intensos, que en suma, son responsables del fenómeno de difracción.

La Ley de Bragg establece la siguiente relación [Alonso y Finn, 1978]:

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (39)$$

en donde

$d$  = distancia entre planos del cristal

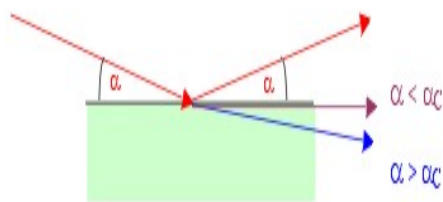
$\lambda$  = longitud de onda de la radiación

$\theta$  = ángulo de incidencia sobre la muestra.

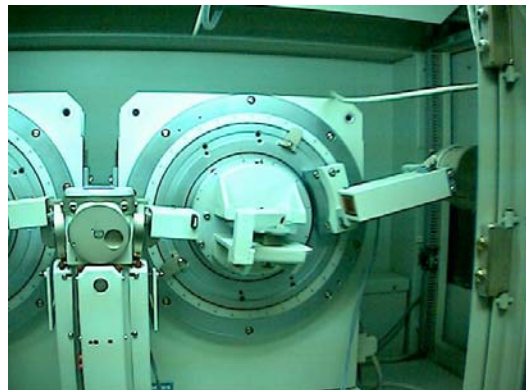
Entre las técnicas de análisis por DRX se encuentran la técnica para analizar muestras en polvo (DRX en polvos) y la técnica de haz rasante, con la cual se analizan muestras en forma de películas depositadas sobre un sustrato.

#### Difracción de Rayos-X de Haz Rasante

La Difracción de Rayos-X de Haz Rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés correspondientes a, *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) es una técnica ideal para el análisis de superficies y películas delgadas, combinando la potencia de un análisis convencional de difracción de Rayos-X en polvos con efectos de refracción para analizar la estructura de la interfase. Los Rayos-X tienen un índice de refracción un poco menor a 1 en un sólido, razón por la cuál exhiben una reflectancia total externa para ángulos de incidencia  $\alpha$  menores a un ángulo crítico  $\alpha_c$ , el cuál típicamente tiene un valor de  $0.2^\circ$  (Figura 72(a)).



(a)



(b)

Figura 72. (a) Esquema de la Difracción de Rayos X a Haz Rasante. (b) Fotografía de un Difractómetro Siemens D-5000.

Este haz totalmente reflejado penetra solamente los primeros 5nm en la superficie del material. Una fracción pequeña de este haz se difracta, dando un patrón de difracción débil correspondiente solamente a la superficie.

Para el caso  $\alpha > \alpha_c$ , se obtiene un patrón de difracción correspondiente al volumen del material. La comparación de estos dos patrones da información del efecto de la superficie en la estructura del material.

Los patrones de Rayos-X a Haz Rasante se obtienen usando radiación monocromada de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) y LiF con un tiempo de paso de 3s y un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  a un voltaje de 40kV y una corriente aplicada de 30mA en el rango  $2\theta$  de  $2-70^\circ$ . En la Figura 72(b) se muestra una foto del difractómetro utilizado en este estudio (Siemens D-5000).

## Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X, con siglas *XPS* por su nombre en inglés *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, es una técnica que se utiliza para obtener información de los estados electrónicos ocupados de un material sólido. Esta técnica funciona de acuerdo al Efecto Fotoeléctrico: se hacen incidir fotones monoenergéticos situados en el rango de Rayos-X y como resultado de un intercambio de energía se emiten electrones [Lüth, 1995].

Los fotones tienen un poder de penetración dentro del material entre 1-10 $\mu\text{m}$ , e interactúan principalmente con los átomos de la superficie del sólido [Moulder *et al.*, 1992].

Un espectro de XPS es una curva del número de electrones detectados por intervalo de energía  $N(E)$  vs. energía cinética ( $K$ ). Esta energía cinética del fotoelectrón se expresa como (ecuación 40):

$$K = h\nu - E_B - \phi_s \quad (40)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $E_B$  corresponde a la energía de enlace del orbital del cuál proviene el electrón y  $\phi_s$  es la función de trabajo del material. La función de trabajo de un material es aquella que se requiere para remover un electrón y detectarlo en el vacío [Lüth, 1995].

La energía cinética  $K$  del electrón se relaciona con la energía de enlace del orbital  $E_B$ , el cuál define el elemento así como al nivel atómico del cuál proviene el electrón. Un elemento en particular posee un conjunto único de energía de enlace  $E_B$  de su orbital que permanece constante para fuentes de Rayos-X de distinta energía, pero que sí depende del ambiente químico que rodea al átomo (por ejemplo, titanio enlazado a uno o dos átomos de oxígeno), por lo que variaciones en el entorno químico se manifiestan como desplazamientos en el valor de  $E_B$  [García-Méndez, 2000].

En un espectro de XPS se detectan las transiciones características del nivel del núcleo superpuestas en un fondo de electrones dispersados de forma inelástica, las transiciones Auger y los fotoelectrones emitidos del nivel de valencia, de las cuáles se puede obtener información cualitativa comparando la posición y separación energética en  $E_B$  de las transiciones principales. Estas señales características de una transición provienen de fotoelectrones que no han perdido energía y contribuyen a la intensidad de la transición. Aquéllos fotoelectrones que pierden energía por interacciones con el sólido forman parte del fondo inelástico [García-Méndez, 2000].

La mayoría de los elementos presentan sus picos característicos por debajo de  $E_B = 1100\text{eV}$ , por lo que un intervalo de  $1100\text{-}0\text{eV}$  es suficiente para identificar las transiciones de todos los elementos de la tabla periódica. La correlación del estado químico con  $E_B$  se determina con la ayuda de bases de datos o espectros adquiridos de muestras de pureza y concentración conocida [Moulder *et al.*, 1992].

## B.2. Métodos de análisis morfológico

### Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés correspondientes a *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica poderosa para el estudio microscópico de la superficie de una muestra sólida. Entre otras técnicas disponibles se encuentra la Microscopía con Electrones Secundarios, que permite estudiar las características topográficas de muestras a través de recoger estos electrones – de baja energía – generados en o cerca de la superficie en cuestión.

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos, obtener imágenes de electrones secundarios, que dan topografía, electrones reflejados o retrodispersados, los cuáles contienen información química y otras numerosas señales. Este microscopio puede compararse con el microscopio óptico, donde el primero posee una resolución y profundidad de foco mayores, debido a un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, y que permiten obtener mayor información sobre por ejemplo, la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación [Yacamán y Reyes, 1995].

El funcionamiento SEM está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía (en un

rastreo cuadrado) y generar una imagen punto a punto de ella, recogiendo diferentes señales generadas por la interacción electrón-muestra en cada punto. Este haz electrónico se produce por un filamento (comúnmente de tungsteno) cuyos electrones se producen por excitación termoiónica y se aceleran a energías que oscilan entre 2 y 40keV. Estos electrones se coliman con lentes condensadores hasta un diámetro pequeño, de unos cuantos o decenas de nanómetros el diámetro al momento de incidir sobre la muestra. Cuando los electrones del haz primario inciden sobre el espécimen, se emiten electrones secundarios, los cuáles poseen una energía entre 0 y 20eV, se atraen a un detector que cuenta el número de electrones de baja energía que se emite de cada punto sobre la muestra. Los electrones provenientes de la muestra se envían a un centelleador de pantalla de fósforo. La luz se transmite a un fotomultiplicador que convierte a los fotones en pulsos de electrones. Éstos inciden sobre la pantalla con un tubo de rayos catódicos que absorbe la energía cinética de los electrones, reemitiendo energía a una frecuencia del espectro visible [Goodhew y Humphreys, 1988].

Si se repite la operación varias veces barriendo la muestra con el haz, la imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de la muestra. Por lo tanto, la imagen en la pantalla de televisión del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación y que llegan al detector porque algunos son reabsorbidos por las características topográficas de la muestra [Yacamán y Reyes, 1995].

Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras, así como su composición química debido a que cuando inciden los electrones sobre la muestra, además de electrones secundarios se emiten Rayos-X como producto de la excitación y desexcitación de los átomos del material bajo estudio y cuya detección se utiliza para dicho fin. Esta técnica de detección recibe el nombre de Microanálisis de Energía Dispersada de Rayos-X o Espectroscopia de Dispersión de Energías (en inglés, *Energy-Dispersive Spectroscopy, EDS*) [Putnis, 1992].

Cuando un haz electrónico interacciona con una muestra, éstos se desaceleran y pierden energía, transfiriéndola de forma inelástica a otros electrones atómicos y a la red cristalina. A través de eventos aleatorios de dispersión, el haz electrónico se extiende a una interacción con una multitud de excitaciones electrónicas (Figura 73).

Esto da como resultado una distribución de electrones que abandonan la muestra con un perfil energético dividido en electrones secundarios (~5eV), electrones Auger y electrones retrodispersados. Además, se emite radiación X y otras señales como luz, calor y corriente eléctrica proveniente de la muestra. La fuente de su origen se puede obtener con detectores apropiados para cada caso.



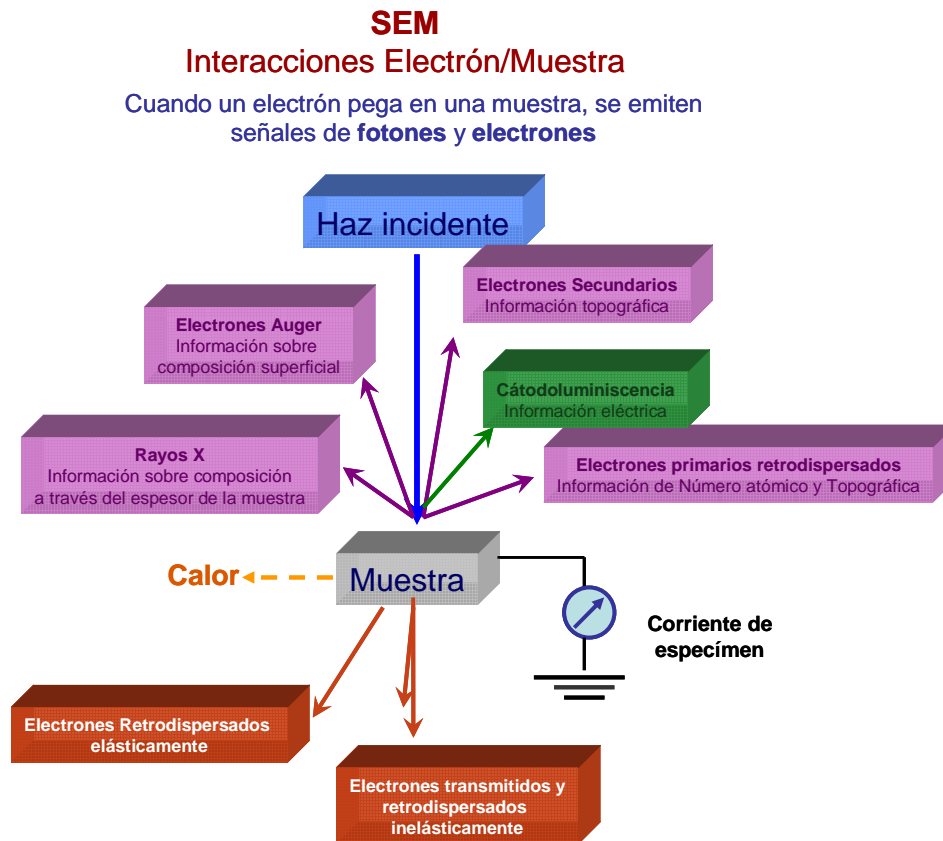


Figura 73. Esquema de los tipos de interacciones del haz de electrones con la muestra bajo análisis. En la técnica de SEM, los detectores existentes son para electrones secundarios y electrones retrodispersados [Putnis, 1992].

### Microscopía de Fuerza Atómica

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés correspondientes a *Atomic Force Microscopy*) es una técnica que se basa en la medición de fuerzas de atracción o repulsión entre una punta y una muestra. En su modo de contacto o *tapping* (también llamado modo de repulsión), el instrumento toca ligeramente la muestra con una punta, llamada *cantilever*. Existen varios tipos de *cantilevers* (flexibles, puntiagudos y de alta resolución

entre otros) dependiendo en el tipo de muestra que se analiza, y se representan con el modelo de un resorte de constante  $k$  (Figura 74(a)).

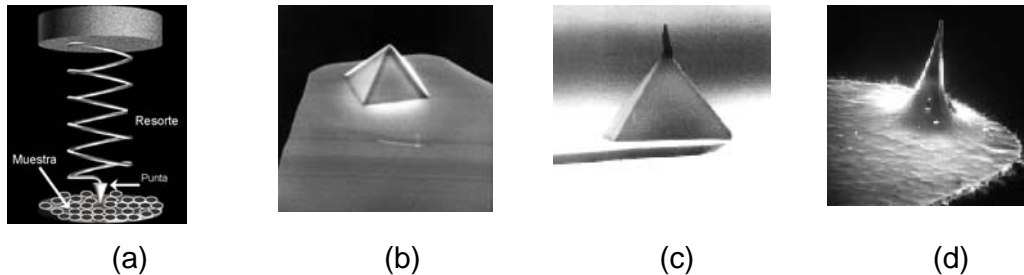


Figura 74. (a) Esquema de un *cantilever* modelado como un resorte de constante  $k$ . La constante del resorte afecta directamente la fuerza que se ejerce sobre la muestra. Puntas de *cantilevers* (b) normal ( $3\mu\text{m}$  de alto), (c) superpunta y (d) ultrapunta ( $3\mu\text{m}$  de alto).

Conforme se va barriendo la muestra, un detector mide la desviación vertical del *cantilever*. En su modo de atracción o no contacto, el AFM adquiere imágenes topográficas a partir de mediciones por fuerzas de atracción sin que la punta toque la muestra.

Los microscopios de fuerza atómica pueden lograr una resolución de  $10\text{pm}$ , y al contrario de microscopios electrónicos, pueden analizar imágenes en ambientes de aire y también en medio líquido. Este tipo de microscopios no usa lentes, por lo tanto, es el tamaño de la punta el que determina la resolución y no los efectos por difracción.

Un microscopio de fuerza atómica mide una propiedad local de una muestra, tal como altura, absorción óptica o magnetismo, mediante la modificación de la posición del *cantilever*. La separación entre la punta y la muestra hace posible la medición de un área muy pequeña. Para adquirir una

imagen, la punta barre la muestra mientras que mide la propiedad local en cuestión. La imagen resultante se asemeja a una imagen de una pantalla de televisión en el sentido de que ambas consisten de muchas líneas de información puestas una sobre la otra.

### B.3 Fundamento de Espectrofotometría Ultravioleta-Visible

Los estudios en esta zona de la radiación electromagnética (700-200nm) se ayudan de las leyes ya estudiadas, como por ejemplo la Ley de Lambert-Beer, la cual relaciona la absorbancia  $A$  con la intensidad de la radiación de la siguiente forma:

$$A = \log(I_0/I) \quad (41)$$

donde  $I_0$  e  $I$  son la intensidad inicial y final de la radiación electromagnética, antes y después de pasar a través de la muestra, respectivamente [Skoog y Leary, 1994].

En algunos casos se requiere la información de la transmitancia  $T$  de una especie en vez de su absorbancia, como se mencionó anteriormente. La relación de estas dos cantidades físicas es la siguiente:

$$A = \log(T) \quad (42)$$

La obtención de un espectro de transmitancia (%T) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) es de utilidad por ejemplo en la caracterización de películas delgadas al proporcionar información sobre sus propiedades ópticas.

APÉNDICE C  
FUNDAMENTO DE LAS LÍNEAS DE TRANSMISIÓN Y  
EL MODELO DE DE LEVIE

## APÉNDICE C

### FUNDAMENTO DE LAS LÍNEAS DE TRANSMISIÓN Y EL MODELO DE DE LEVIE

#### C.1 Definición y fundamentos de las líneas de transmisión

Una línea de transmisión (LT) es una estructura diseñada para guiar energía eléctrica desde un punto hasta otro, como por ejemplo la transmisión de energía de radiofrecuencia desde un transmisor hasta una antena. Esta energía no podría transmitirse sin pérdidas a través de un cable eléctrico normal, por lo que una LT tiene el propósito de transferir la energía desde el transmisor hasta la antena con la menor pérdida posible de energía [referencia].

Todas las LT tienen dos extremos (Figura 75(a)), el extremo generador (Puerto A) y el extremo receptor (Puerto B). Una LT se puede describir en términos de su impedancia ( $Z$ ). La proporción de voltaje a corriente en el extremo generador se conoce como *impedancia de entrada* ( $Z_{in}=E_{in}/I_{in}$ ) mientras que en el extremo receptor se conoce como *impedancia de salida* ( $Z_{out}=E_{out}/I_{out}$ ).

Esta es la impedancia que presenta la LT y su fuente (generador). Si se usara una LT lo suficientemente larga, la proporción de voltaje a corriente en

cualquier punto de esa LT tendría un valor constante y particular, denominado *impedancia característica*  $Z_0$ .

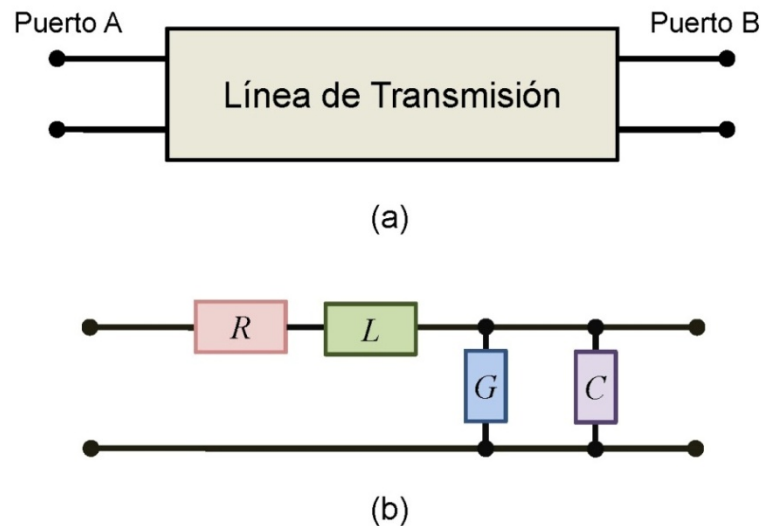


Figura 75 (a) Modelo de una línea de transmisión como una red de dos puertos (b) Representación esquemática de los componentes básicos de una línea de transmisión.

Algo de la energía que se alimenta a una LT se pierde debido a resistencias presentes. Este efecto recibe el nombre de *caída óhmica* o resistiva. A altas frecuencias, existe además otro efecto importante que se llama caída dieléctrica, causada debido a que el material aislante dentro de la línea absorbe energía y la convierte en calor.

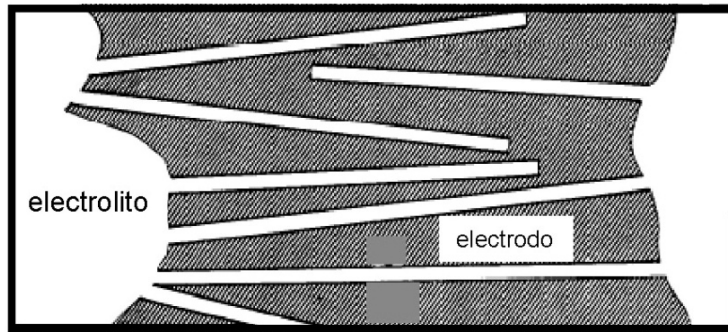
En la Figura 75(b) se muestra una representación esquemática de los componentes básicos de una línea de transmisión. El Modelo de Líneas de Transmisión (MLT) representa a la LT como una *serie infinita* de dos puertos constituida por elementos básicos, donde cada uno representa un segmento *infinitesimal* de la LT: la resistencia  $R$  de los conductores se representa por

un resistor en serie, una inductancia  $L$  debida al campo magnético existente en los cables, la capacidad  $C$  entre los dos conductores y una conductancia  $G$  del material dieléctrico separando los dos conductores.

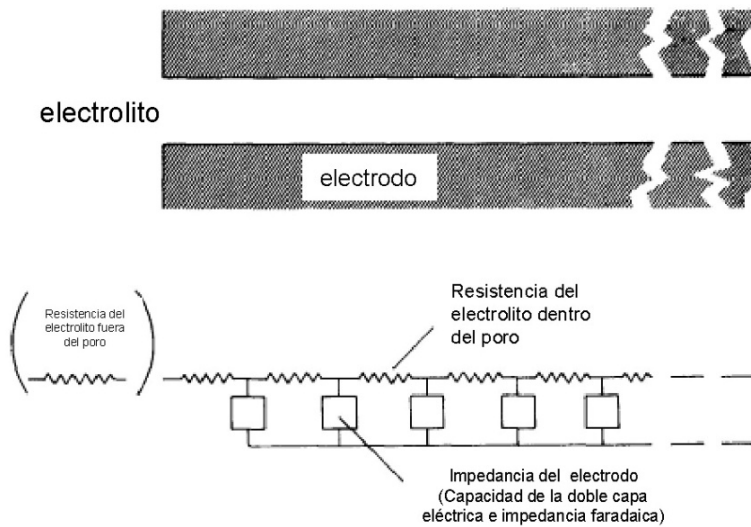
## C.2 Modelo de Levie para las Líneas de Transmisión

En 1963, de Levie propuso un modelo matemático que describe el comportamiento para un electrodo poroso considerándolo como una Línea de Transmisión [de Levie, 1963; de Levie 1964]. De Levie consideró un electrodo compuesto de poros no entrecruzados con forma de cilindro de diámetro uniforme y de longitud semi-infinita, sumergido en un electrolito soporte, el cual llena completamente los poros (Figura 76(a)). Analizando uno de los poros (Figura 76(b)), se identifican los siguientes elementos de circuito: la resistencia de la solución electrolítica dentro y fuera del poro, así como una impedancia en la interfaz electrodo-electrolito, correspondiente a la capacidad de la doble capa eléctrica así como un elemento de impedancia de naturaleza faradaica [de Levie, 1964].

En 1965, de Levie consideró la influencia de la superficie rugosa en el electrodo en la interpretación de las mediciones electroquímicas, por lo que agregó el desarrollo matemático correspondiente [de Levie, 1965]. Este conjunto de análisis matemáticos constituye la piedra angular de algunos estudios realizados por grupos de investigación, tal como el de Juan Bisquert [Bisquert *et al.*, 2000; Fabregat-Santiago *et al.*, 2002; Pitarch *et al.*, 2004; Donne y Kennedy, 2004].



(a)



(b)

Figura 76. (a) Representación esquemática de un electrodo poroso [de Levie, 1963]. (b) Tratamiento de un poro individual como una línea de transmisión y su circuito equivalente [de Levie, 1964].

### C.3 Modelos Simplificados de la Impedancia de Electroodos Porosos

Tal y como ya se indicó en la Sección 2.6 sobre el tratamiento y suposiciones para el modelo de impedancia en un electrodo poroso, se iniciará bajo la suposición que la impedancia en fase sólida es mucho mayor a la fase líquida  $\chi_{TiO_2} \gg \chi_{Elect}$  y por ende el canal de transmisión de la fase



líquida está en corto ( $\phi_{Elect} = 0$ ). Asimismo, la impedancia de la fase sólida puede ser modelada por una resistencia simple ( $r_{TiO_2}$ ), esto es:

$$\chi_{TiO_2} = r_{TiO_2} = \frac{R_{TiO_2}}{L} \quad (37)$$

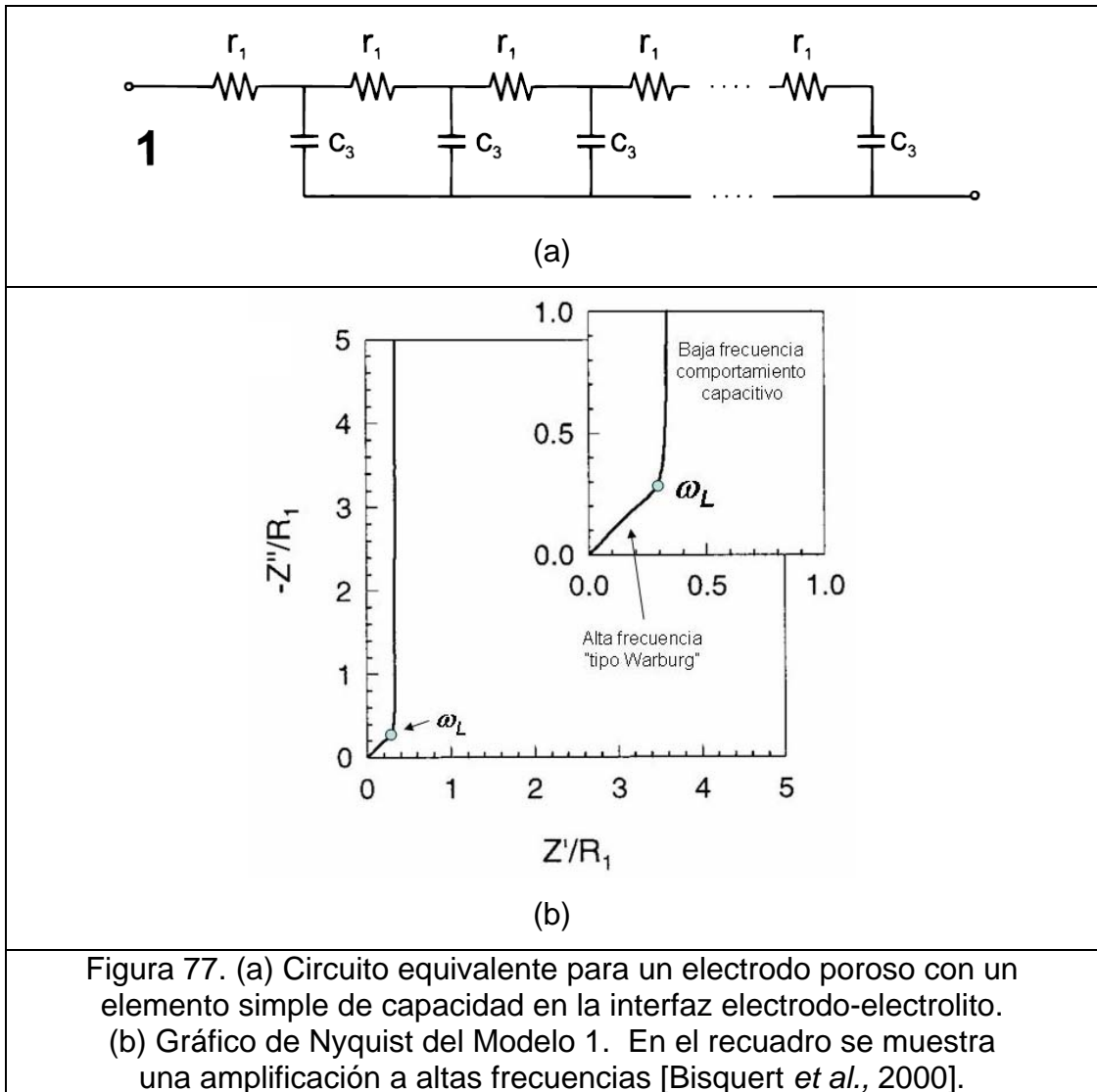
donde  $R_{TiO_2}$  es la resistencia total distribuida en el canal de transmisión de fase sólida a través del poro cilíndrico de longitud  $L$ .

El tipo de proceso interfacial a modelar impactará directamente en la selección del tipo de impedancia interfacial ( $Z_{inf}$ ) ya que se puede partir desde un modelo simple de polarización por doble capa del electrodo (capacidad simple) hasta modelos más complejos que incluyan reacciones faradaicas y polarizaciones distribuidas (capacidad dispersa) por efecto de la rugosidad de la superficie.

A continuación se discutirán 4 modelos que engloban la mayoría de los procesos esperados en un electrodo poroso. En la Tabla XXV se muestra un resumen de las ecuaciones de impedancia interfacial adecuadas a cada uno de los modelos discutidos así como la función resultante de la impedancia del electrodo asociada ( $Z = a^{1/2} \coth[b^{1/2}]$ ).

Modelo 1.

Este modelo simplemente considera que en la interfaz ocurre solamente una polarización debido al efecto de doble capa (Figura 77(a)).



Para este modelo, es necesario definir una frecuencia característica ( $\omega_L$ ):

$$\omega_L = \frac{1}{R_{TiO_2} C_3} = \frac{1}{L^2 r_{TiO_2} c_3} \quad (38)$$

donde  $C_3 = Lc_3$  la cual es la capacidad total de las paredes del poro.

En la Figura 77(b) se muestra que la impedancia se asemeja mucho a una del “tipo Warburg” a altas frecuencias, por lo que puede ser modelada como:

$$Z = \left( \frac{R_{TiO_2}}{C_3} \right)^{1/2} (i\omega)^{-1/2} \quad (39)$$

Este comportamiento se menciona por su semejanza con la pendiente de  $45^\circ$ , pero no debe confundirse con un proceso totalmente difusivo (de Warburg). En la amplificación se observa claramente un “codo” característico  $\omega_L$ , donde a frecuencias más bajas la impedancia del electrodo se simplifica al de un circuito en serie  $RC$  el cual muestra una espiga, característica de un capacitor.

Por otro lado, también es posible determinar este cambio de comportamiento utilizando el término de *longitud de penetración*  $\lambda$  que para el Modelo 1 es igual a  $L/(i\omega/\omega_L)^{1/2}$ , así que para  $\lambda < L$  se tiene una respuesta del “tipo Warburg” o para  $\lambda > L$  es de tipo capacitivo, por lo tanto es posible asociar la frecuencia  $\omega_L$  con las dimensiones del poro.

## Modelo 2.

Este modelo es más elaborado y considera que en la interfaz ocurren tanto reacciones faradaicas (indicadas por la resistencia de transferencia de carga  $r_3$ ) así como una polarización debido al efecto de doble capa (Figura 78(a)). Debe entonces considerarse la existencia de dos frecuencias características  $\omega_L$  y  $\omega_3$ .

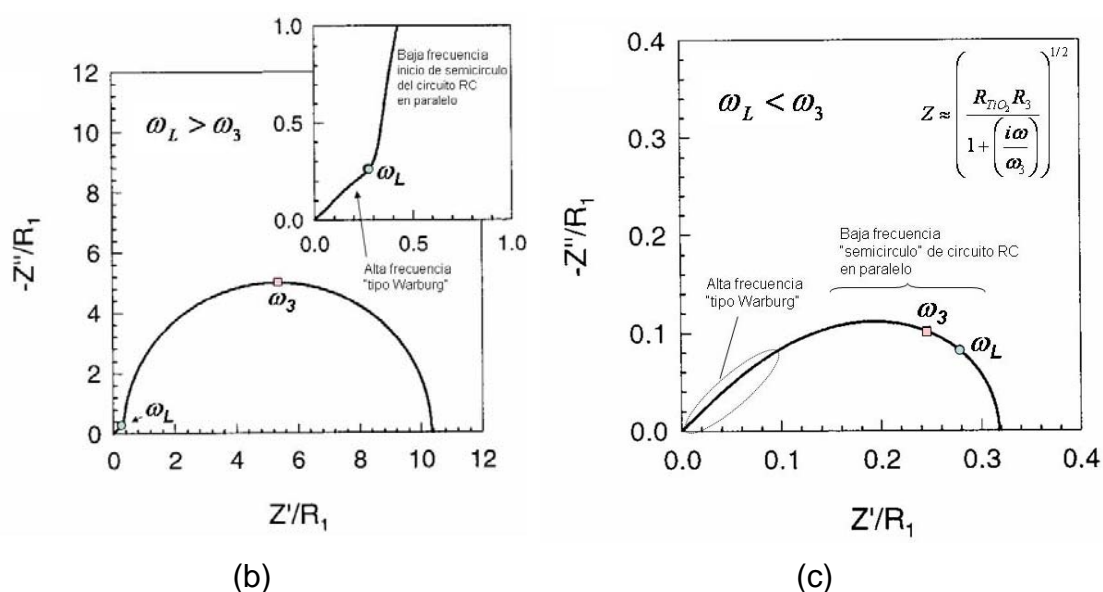
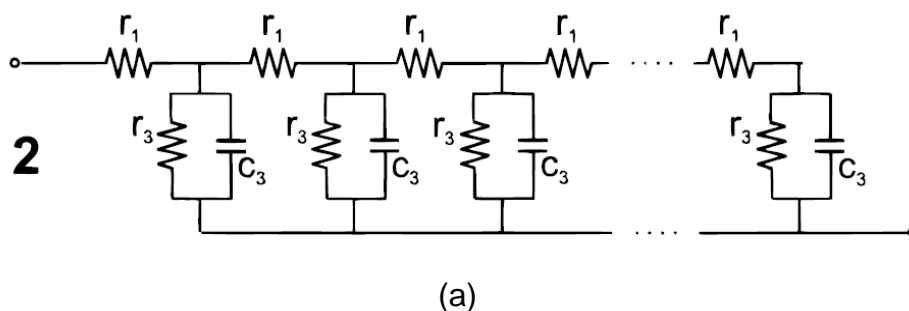


Figura 78. (a) Circuito equivalente para un electrodo poroso descrito por el Modelo 2. (b) Gráfico de Nyquist para el Modelo 2 para el caso  $\omega_L > \omega_3$ . (c) Gráfico de Nyquist para el Modelo 2 para el caso  $\omega_L < \omega_3$ . La ecuación mostrada es una aproximación a la impedancia total del electrodo [Bisquert *et al.*, 2000].

La primera frecuencia característica  $\omega_L$  se define por la ecuación (38) y la segunda  $\omega_3$  definida por:

$$\omega_3 = \frac{1}{R_3 C_3} = \frac{1}{r_3 c_3} \quad (40)$$

De las ecuaciones (38) y (40) se puede extraer una relación muy sencilla pero muy útil:

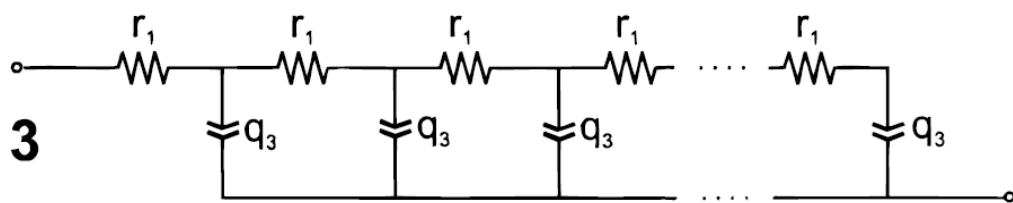
$$\frac{\omega_3}{\omega_L} = \frac{R_{TiO_2}}{R_3} \quad (41)$$

De aquí es posible analizar dos escenarios: en el primero (Figura 78(b)) la fase sólida ( $TiO_2$ ) actúa como un “conductor” en relación a la resistencia de transferencia de carga en la interfaz sólido-líquido, es decir  $R_3 > R_{TiO_2}$  o  $\omega_L > \omega_3$ . En esta situación a altas frecuencias se encuentra nuevamente un comportamiento muy parecido al de Warburg (ecuación (39)). A medida que se disminuye la frecuencia, se encuentra el “codo” característico  $\omega_L$  y posteriormente se encuentra un semicírculo típico de circuito  $RC$  en paralelo con una frecuencia característica  $\omega_3$ .

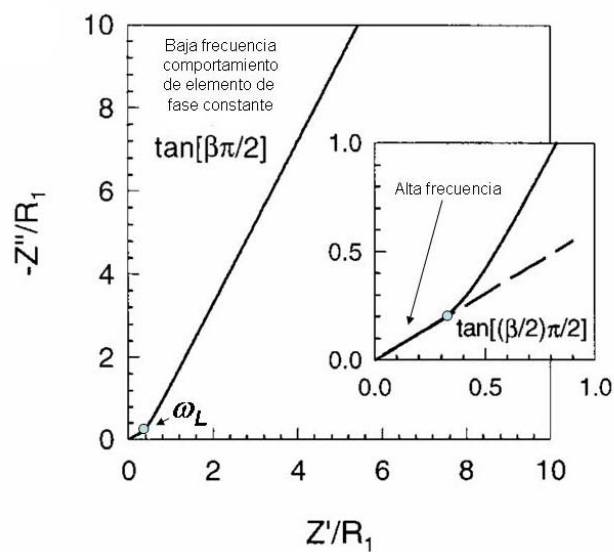
En el segundo escenario (Figura 78(c)) se considera que la fase sólida ( $TiO_2$ ) actúa como un “aislante” en relación a la resistencia de transferencia de carga en la interfaz sólido-líquido, es decir  $R_3 < R_{TiO_2}$ , es decir,  $\omega_L < \omega_3$ . En esta situación, la impedancia a altas frecuencias se comporta muy parecido al tipo Warburg, sin embargo no existe un “codo” sino solo una transición a un comportamiento parecido al del un semicírculo de un circuito  $RC$  en paralelo.

Modelo 3.

Este modelo ahora se considera que la polarización que ocurre en la interfaz es influenciada por la rugosidad del electrodo y por ende hay que substituir la capacidad por un elemento de fase constante o capacidad dispersa  $q_3$ .



(a)



(b)

Figura 79. (a) Circuito equivalente para un electrodo poroso descrito por el Modelo 3 (b) Gráfico de Nyquist para el Modelo 3. El recuadro muestra una ampliación [Bisquert *et al.*, 2000].

En este caso se define la frecuencia característica ( $\omega_L$ ) como:

$$\omega_L = \frac{1}{(R_{TiO_2} Q_3)^{1/\beta}} = \frac{1}{(L^2 r_{TiO_2} q_3)^{1/\beta}} \quad (42)$$

donde  $Q_3 = Lq_3$  y el parámetro  $\beta$  se refiere al nivel de dispersión de un capacitor ideal y su valor se encuentra dentro de un rango  $0 < \beta < 1$ .

El gráfico de Nyquist para este modelo (Figura 79(b)) muestra que a altas frecuencias, la impedancia se aproxima a:

$$Z = \left( \frac{R_{TiO_2}}{Q_3} \right)^{1/2} (i\omega)^{-\beta/2} \quad (43)$$

donde la pendiente es igual a  $\tan(\beta\pi/4)$ . En el caso de bajas frecuencias se presenta de nuevo un “codo” a la  $\omega_L$ , donde la impedancia del electrodo se simplifica al de un circuito en serie  $RQ$  el cual muestra una espiga con una pendiente  $\tan(\beta\pi/2)$  característica de un elemento de fase constante.

Modelo 4.

Aquí se debe incluir tanto reacciones faradaicas (indicadas por la resistencia de transferencia de carga  $r_3$ ) así como una polarización dispersa  $q_3$  (Figura 80(a)).

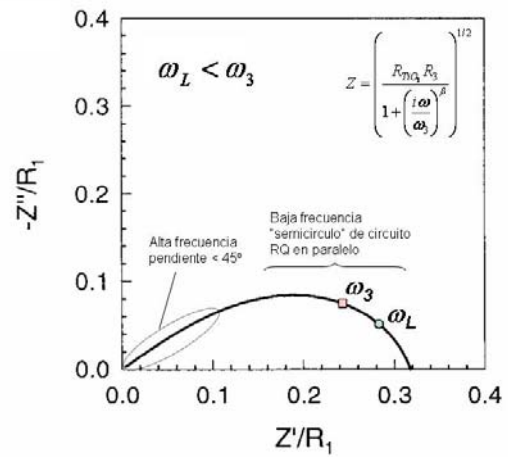
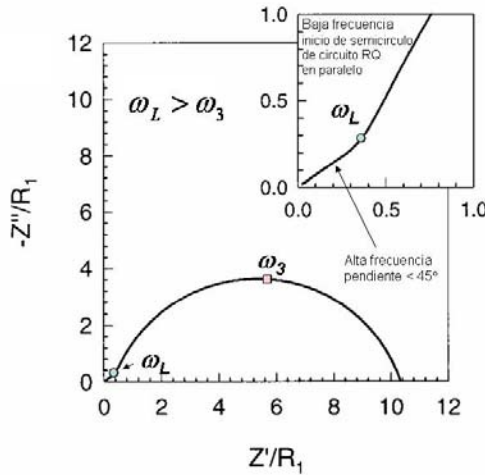
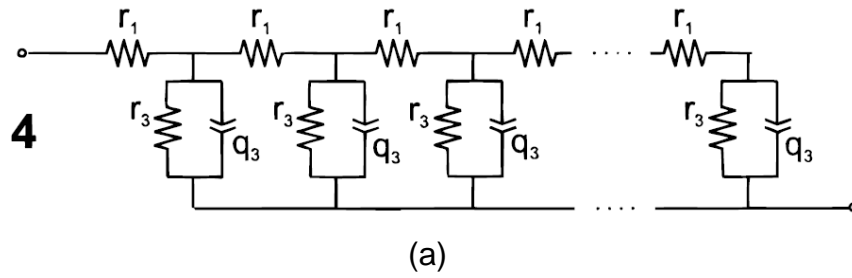


Figura 80. (a) Circuito equivalente para un electrodo poroso descrito por el Modelo 4. (b) Gráfico de Nyquist para el Modelo 4 para el caso  $\omega_L > \omega_3$ . (c) Gráfico de Nyquist para el Modelo 4 para el caso  $\omega_L < \omega_3$ . La ecuación mostrada es una aproximación a la impedancia total del electrodo [Bisquert *et al.*, 2000].

Así como en el Modelo 2, se tienen dos frecuencias características siendo la primera  $\omega_L$  definida por la ecuación (42) y la segunda  $\omega_3$  definida por:

$$\omega_3 = \frac{1}{(r_3 q_3)^{1/\beta}} = \frac{1}{(R_3 Q_3)^{1/\beta}} \quad (44)$$



De las ecuaciones (42) y (44) se establece la relación

$$\frac{\omega_3}{\omega_L} = \left( \frac{R_{TiO_2}}{R_3} \right)^{1/\beta} \quad (45)$$

Nuevamente, como en el Modelo 2, se pueden analizar dos escenarios. En el primero (Figura 80(b)) la fase sólida ( $TiO_2$ ) actúa como un “conductor” en relación a la resistencia de transferencia de carga en la interfaz sólido-líquido, es decir  $R_3 > R_{TiO_2}$  o  $\omega_L > \omega_3$ . En esta situación a altas frecuencias se encuentra una línea con una pendiente menor a  $45^\circ$  (ver el recuadro). A medida que se disminuye la frecuencia se encuentra un “codo”  $\omega_L$  y posteriormente un semicírculo típico de circuito  $RQ$  en paralelo con una frecuencia característica  $\omega_3$ .

En el segundo escenario (Figura 80(c)) se considera que la fase sólida ( $TiO_2$ ) actúa como un “aislante” en relación a la resistencia de transferencia de carga en la interfaz sólido-líquido, es decir  $R_3 < R_{TiO_2}$  o  $\omega_L < \omega_3$ . Nuevamente, la impedancia presenta de nuevo una línea con una pendiente menor a  $45^\circ$  sin embargo no existe un “codo” en esta situación sino solo una transición a un comportamiento parecido al del un semicírculo de un circuito  $RQ$  en paralelo.

TABLA XXV

ECUACIONES DE IMPEDANCIA RELACIONADAS A LOS MODELOS 1-4 DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN

Modelo	$Z_{inf}$	$Z = a^{1/2} \coth(b^{1/2})$		Aproximaciones por efecto de la frecuencia	
		$a$	$b$	Alta frecuencia	Baja frecuencia
1	$\frac{1}{ic_3\omega}$	$\frac{R_{TiO_2}^2}{\left(\frac{i\omega}{\omega_L}\right)}$	$\left(\frac{i\omega}{\omega_L}\right)$	$Z = \left(\frac{R_{TiO_2}}{C_3}\right)^{1/2} (i\omega)^{-1/2}$	$Z = \frac{R_{TiO_2}}{3} + \frac{1}{C_3}(i\omega)^{-1}$
2	$\frac{r_3}{1+ir_3c_3\omega}$	$\frac{R_{TiO_2}R_3}{1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)}$	$\left(\frac{\omega_3}{\omega_L}\right)\left(1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)\right)$	$\omega_3 < \omega_L \Rightarrow R_3 > R_{TiO_2}$ "TiO <sub>2</sub> conductor"	
				$Z = \left(\frac{R_{TiO_2}}{C_3}\right)^{1/2} (i\omega)^{-1/2}$	$Z = \frac{R_{ct}}{1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)}$
				$\omega_3 > \omega_L \Rightarrow R_3 < R_{TiO_2}$ "TiO <sub>2</sub> aislante"	
				$Z = \left(\frac{R_{TiO_2}R_3}{1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)}\right)^{1/2}$	
3	$\frac{1}{q_3(i\omega)^\beta}$	$\frac{R_{TiO_2}^2}{\left(\frac{i\omega}{\omega_L}\right)^\beta}$	$\left(\frac{i\omega}{\omega_L}\right)^\beta$	$Z = \left(\frac{R_{TiO_2}}{Q_3}\right)^{1/2} (i\omega)^{-\beta/2}$	$Z = \frac{R_{TiO_2}}{3} + \frac{1}{Q_3}(i\omega)^{-\beta}$
4	$\frac{r_3}{1+r_3q_3(i\omega)^\beta}$	$\frac{R_{TiO_2}R_{ct}}{1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)^\beta}$	$\left(\frac{\omega_3}{\omega_L}\right)^\beta\left(1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)^\beta\right)$	$\omega_3 < \omega_L \Rightarrow R_{ct} > R_{TiO_2}$ "TiO <sub>2</sub> conductor"	
				$Z = \left(\frac{R_{TiO_2}}{Q_3}\right)^{1/2} (i\omega)^{-\beta/2}$	$Z = \frac{R_3}{1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)^\beta} + \frac{R_{TiO_2}}{3}$
				$\omega_3 > \omega_L \Rightarrow R_3 < R_{TiO_2}$ "TiO <sub>2</sub> aislante"	
				$Z = \left(\frac{R_{TiO_2}R_3}{1+\left(\frac{i\omega}{\omega_3}\right)^\beta}\right)^{1/2}$	

## APÉNDICE D

### MÉTODO DE AJUSTE DE CURVAS EXPERIMENTALES DE EIS Y DE ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

## APÉNDICE D

### MÉTODO DE AJUSTE DE CURVAS EXPERIMENTALES DE EIS Y DE ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

El análisis de datos de impedancia requiere la modelación de la cinética electroquímica con un circuito equivalente que consiste de elementos básicos de circuito. Los datos de impedancia medidos se muestran en el plano complejo y el mejor ajuste de los datos se obtiene definiendo una función objetivo basada en las desviaciones de los datos calculados y los medidos, y minimizándola.

#### D.1 Función de minimización

Cada dato se representa por los componentes real e imaginario de la impedancia medida a una frecuencia ( $\omega$ ) dada. Sin embargo, las impedancias de los componentes en un sistema real son un poco más complicadas y pueden ser modeladas por circuitos más o menos complicados, que contienen un número dado de parámetros  $p$  además de la frecuencia.

El número  $m$  de parámetros requeridos para calcular la impedancia se pueden representar por un vector

$$p = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_m)^T \quad (52)$$

Los datos se muestran en el plano complejo y se ajustan a un modelo. Para una impedancia  $Z_i = a_i + jb_i$ , para  $i = 1, 2, \dots, N$ , donde  $N$  es el total de observaciones medida a una frecuencia  $\omega_i$ , el cuadrado de la distancia entre los datos medidos y calculados está dada por

$$d_i^2 = (Z'(\omega_i, p) - a_i)^2 + (Z''(\omega_i, p) - b_i)^2 \quad (53)$$

donde  $Z'(\omega_i, p)$  y  $Z''(\omega_i, p)$  son los componentes real e imaginarios de los puntos calculados a la frecuencia, respectivamente.

En la TABLA XXV se resumen los elementos, símbolos correspondientes, parámetros y relaciones de dispersión. Uno o dos parámetros pueden asociarse a un elemento. La mayoría de los circuitos equivalentes pueden representarse con un código de descripción de circuito (CDC) que consiste en símbolos de elementos anidados en paréntesis de varios niveles. La impedancia se calcula a partir de las relaciones de dispersión.

TABLA XXV

LISTA DE ELEMENTOS DE CIRCUITO Y RELACIONES DE DISPERSIÓN

Descripción	Símbolo	Parámetros	Relación de Dispersión (Admitancia)
Resistencia	R	$R$	$1/R$
Capacitancia	C	$C$	$j\omega C$
Inductancia	L	$L$	$-j/\omega L$
Warburg	W	$Y_o$	$Y_o \sqrt{j\omega}$
EFC	Q	$Y_o, n$	$Y_o (j\omega)^n$
Tangente hiperbólico	T	$Y_o, B$	$Y_o \sqrt{j\omega} \tanh(B\sqrt{j\omega})$

Cotangente hiperbólico	O	$Y_o, B$	$Y_o \sqrt{j\omega} \coth(B\sqrt{j\omega})$
Gerischer	G	$Y_o, K_a$	$Y_o \sqrt{K_a + j\omega}$

Si la distribución normal de errores se asumiese para cada dato, se pueden predecir que los valores óptimos de los parámetros corresponden al mínimo de la función

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|(Z'(\omega_i; \bar{p}) - a_i)^2 + (Z''(\omega_i; \bar{p}) - b_i)^2|}{\sigma_i^2} \quad (54)$$

donde  $\sigma_i$  es la desviación estándar de la distancia para el dato  $i$  (punto) y  $N$  es el número de puntos (datos).

Si se tiene un buen ajuste al modelo y la chi-cuadrada se debe a la medición del error, entonces esa chi-cuadrada debe ser muy próxima al número de grados de libertad,  $(N-m)$ , en el mínimo ( $\chi^2_{\min}$ )

$$\chi^2_{\min} \approx N - m \quad (55)$$

La  $\chi^2$  definida en la ecuación (55) es la suma de las contribuciones de todos los datos. Esta contribución depende del cuadrado de la desviación estándar. Esta dependencia se expresa comúnmente en términos de un factor de peso. En este caso, el factor de peso es el recíproco del cuadrado de la desviación estándar ( $\sigma_i^2$ ).

Sin embargo, no es posible estimar la desviación estándar, pero se asume que siguen las relaciones siguientes.

### D. 2 Peso unitario

Se asume que la desviación estándar es igual para todos los puntos

$$\sigma_i = f \quad (56)$$

donde  $f$  es el error estándar. Si se sustituye esta expresión en la ecuación entonces se obtiene

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|(Z'(\omega_i; \bar{p}) - a_i)^2 + (Z''(\omega_i; \bar{p}) - b_i)^2|}{f^2} \quad (57)$$

### D. 3 Peso del módulo

Se asume que la desviación estándar es proporcional al módulo de la impedancia medida

$$\sigma_i = f \sqrt{a_i^2 + b_i^2} \quad (58)$$

donde  $f$  es la fracción del módulo. Sustituyendo la ecuación (58) en (54) se obtiene

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|(Z'(\omega_i; \bar{p}) - a_i)^2 + (Z''(\omega_i; \bar{p}) - b_i)^2|}{f^2 (a_i^2 + b_i^2)} \quad (59)$$

#### D.4 Definición de chi-cuadrada ( $\chi^2$ )

La chi-cuadrada definida por las ecuaciones (57) y (59) tiene dos problemas: (i) se incrementa si  $N$  incrementa y (ii) no se puede determinar ya que el valor de  $f$  es desconocido. Si se excluye  $f$  y se normaliza con el número de grados de libertad, entonces se puede redefinir la chi-cuadrada como

$$\chi^2 = \frac{1}{N-m} \sum_{i=1}^N \left| (Z'(\omega_i; \bar{p}) - a_i)^2 + (Z''(\omega_i; \bar{p}) - b_i)^2 \right| \quad (60)$$

así como

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{\left| (Z'(\omega_i; \bar{p}) - a_i)^2 + (Z''(\omega_i; \bar{p}) - b_i)^2 \right|}{f^2(a_i^2 + b_i^2)} \quad (61)$$

para el peso unitario y el peso por módulo, respectivamente.

#### D. 5 Error estándar de los parámetros

Las ecuaciones (59) y (60) son adecuadas para medir que tan bueno es un ajuste de datos. Entre más pequeño es el valor, mejor será el ajuste.

Si se redefine la ecuación (55) se obtiene

$$\chi_{\min}^2 \approx f^2 \quad (62)$$

Sea  $C$  la matriz de varianzas y covarianzas:

$$[C] \equiv [\alpha]^{-1} \quad (63)$$



En forma desarrollada esta matriz se puede escribir como:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1j} & \dots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2j} & \dots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{j1} & c_{j2} & \dots & c_{jj} & \dots & c_{jm} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mj} & \dots & c_{mm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1j} & \dots & \alpha_{1m} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \alpha_{2j} & \dots & \alpha_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{j1} & \alpha_{j2} & \dots & \alpha_{jj} & \dots & \alpha_{jm} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{m1} & \alpha_{m2} & \dots & \alpha_{mj} & \dots & \alpha_{mm} \end{bmatrix}^{-1}$$

donde  $\alpha$  se define como la matriz de curvatura en el mínimo de la función, la curvatura en los parámetros estimados esta dada por;

$$\alpha_{jk} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial p_j \partial p_k} \quad (64)$$

proveniente de la determinación de la segunda derivada de la ecuación (54) con respecto a  $p_j$  y  $p_k$ . Así la varianza del parámetro  $j$  es el elemento de la fila  $j$  y la columna  $j$  de la diagonal, de la matriz de varianzas y covarianzas:

$$\sigma^2(p_j) = C_{j,j} \quad (65)$$

Si se toma la raíz cuadrada

$$\sigma(p_j) = \sqrt{C_{j,j}} \quad (66)$$

donde  $\sigma(p_j)$  es el error estándar del parámetro.

Finalmente se sustituye

$$\sigma(p_j) = f \sqrt{(N-m) \cdot C_{j,j}} \quad (67)$$

Las ecuaciones (55) y (59) pueden aplicarse al peso unitario y en módulo. Al obtener un  $\chi_{\min}^2$  los valores óptimos de los parámetros se obtiene. De la ecuación (55) se puede estimar  $f$  e insertar este valor en (66) para obtener el error estándar de un parámetro. El error estándar representa la medida de acercamiento al valor real. Debido a que el valor real no se conoce, se debe expresar como una probabilidad. Entonces, la probabilidad de encontrar el valor verdadero dentro de  $p_j \pm \sigma(p_j)$  es de 68.3% y dentro de  $p_j \pm 2\sigma(p_j)$  es de 95.4%

La determinación de los mínimos requiere mucho esfuerzo computacional. Para el desarrollo de un algoritmo eficiente, (1) se expresa la función en términos de logaritmos de los parámetros, (2) se examinan las características de la función, (3) se selecciona un método adecuado local (simples de bajada) y (4) se desarrolla un algoritmo de búsqueda global utilizando todas estas características.

$$d_i^2 = (Z'(\omega_i, p) - a_i)^2 + (Z''(\omega_i, p) - b_i)^2 \quad (67)$$

## APÉNDICE E

### AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES DE EIS A CIRCUITO EQUIVALENTE Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

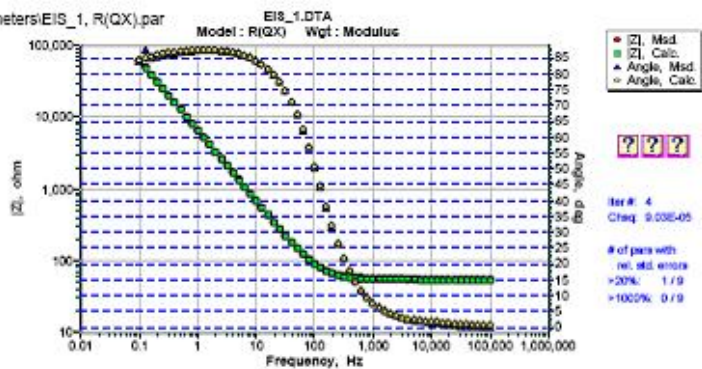
E.1 Electrodo de TiO<sub>2</sub>/FTO, Electrolito Soporte KCl 0.5 M + N<sub>2</sub> (g)  
 EIS\_1, R(QX).par,  $E_{CD}$ : 0.0V vs. E<sub>REF</sub>, CEQ : R(QX)

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

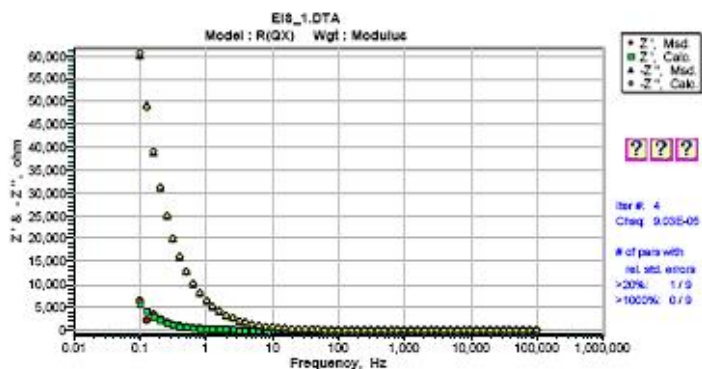
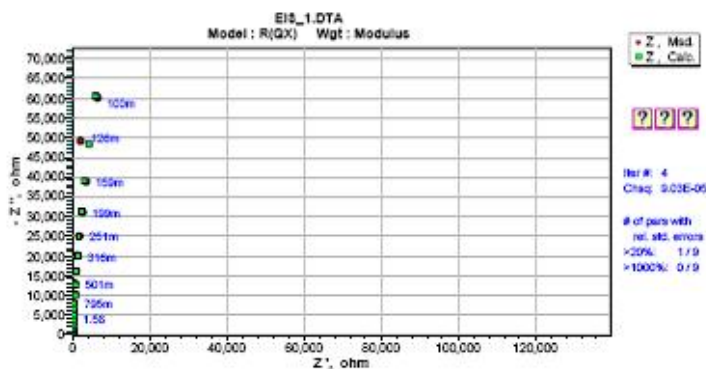
05/01/2006, 09:01:39 p.m.  
 ...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 N2\ZSimpWin\eis1\parameters\EIS\_1, R(QX).par

- 1 - detect the sign of ZIm
- 1 - modulus weighting factor
- 1,000 - sample area in square cm
- R(QX)
- 8.457e-05 4 - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	52.02	52.02	0.2935
2	0	Q-Yo	2.934E-6	2.933E-6	6.073
3	0	Q-n	0.5124	0.5123	3.03
4	0	X-Rp	1.667E12	2.143E11	5.384
5	0	X-cdl	0.003774	0.007669	4.035
6	0	X-r	0.9956	0.9956	0.1427
7	0	X-Rs	3.655E5	7.707E4	3.632
8	0	X-L	1.642	5.205	5.497
9	0	X-Xw	0.0004225	0.0006354	3.686



Measurement errors in impedance data = = 0.9196 pct.



# EIS\_2, R(QX).par, $E_{CD}$ : -0.2V vs. $E_{REF}$ , CEQ : R(QX)

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

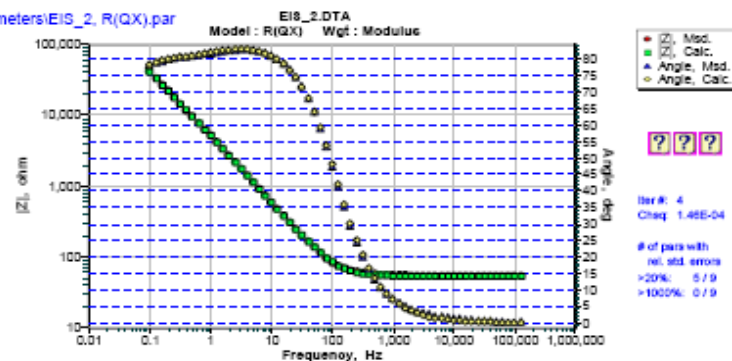
05/01/2006, 08:24:12 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 N2\ZSimpWin\eis2\parameters\EIS\_2, R(QX).par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(QX)
- 1.417e-04 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	53.47	53.47	0.2253
2	0	Q-Yo	2.96E-5	2.949E-5	1.238
3	0	Q-n	0.9763	0.9763	0.2259
4	0	X-Rp	7.88E9	9.248E8	33.52
5	0	X-Cdl	6.072E-9	6.873E-9	33.58
6	0	X-n	0.8032	0.8034	5.049
7	0	X-Rs	5.697E5	5.269E5	42.5
8	0	X-L	109.9	114.5	30.16
9	0	X-Xw	14.65	16.51	20.53

Measurement errors in Impedance data = < 1.19 pct.

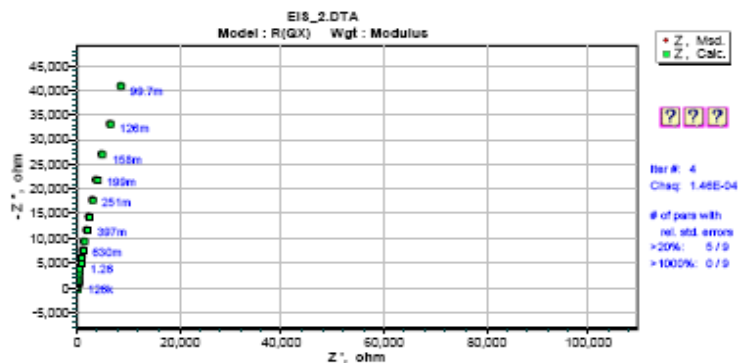


● Z'' Mod.  
■ Z'' Calc.  
▲ Angle Mod.  
◆ Angle Calc.

???

Iter #: 4  
ChiSq: 1.46E-04

# of pars with  
rel. std. errors  
>20%: 5 / 9  
>100%: 0 / 9

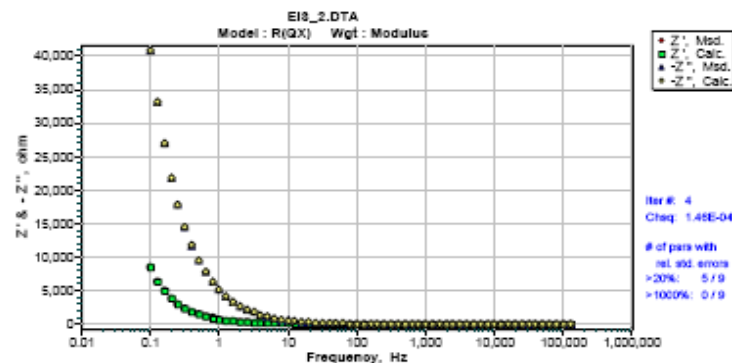


● Z' Mod.  
■ Z' Calc.

???

Iter #: 4  
ChiSq: 1.46E-04

# of pars with  
rel. std. errors  
>20%: 5 / 9  
>100%: 0 / 9



● Z' Mod.  
■ Z' Calc.  
▲ -Z'' Mod.  
◆ -Z'' Calc.

Iter #: 4  
ChiSq: 1.46E-04

# of pars with  
rel. std. errors  
>20%: 5 / 9  
>100%: 0 / 9

EIS\_3, R(QX).par,  $E_{CD}$ : -0.4V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(QX)

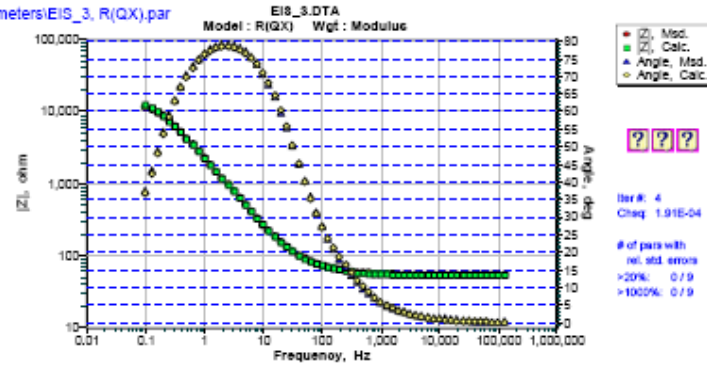
EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

05/01/2006, 08:18:22 p.m.

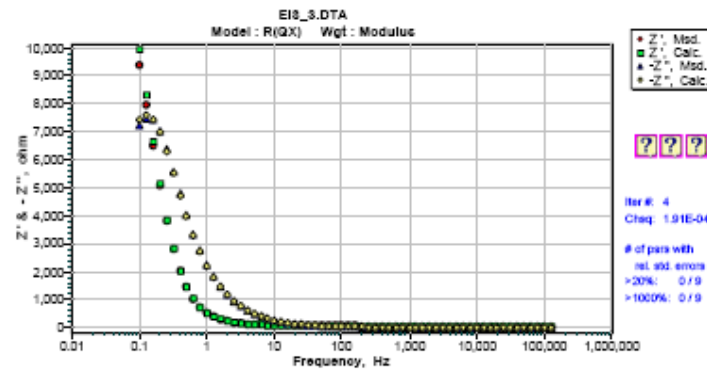
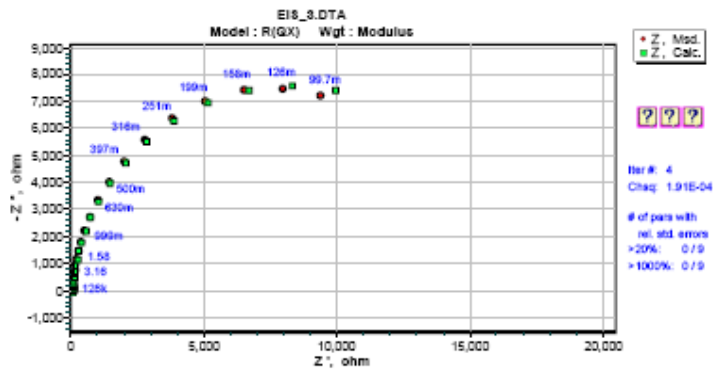
...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 N2\ZSimpWin\eis3\parameters\EIS\_3, R(QX).par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(QX)
- 1.906e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	53.04	53.04	0.2952
2	0	Q-Yo	4.456E-5	4.456E-5	9.128
3	0	Q-n	0.924	0.924	1.103
4	0	X-Rp	269.4	430.4	11.15
5	0	X-Cdl	0.001898	0.001188	11.36
6	0	X-n	0.9638	0.9638	1.59
7	0	X-Rs	1.967E10	1.518E11	13.3
8	0	X-L	4595	5102	11.3
9	0	X-Xw	3.571E-6	5.137E-6	8.274



Measurement errors in Impedance data = < 1.381 pot.



# EIS\_4, RX.par, $E_{CD}$ : -0.6V vs. $E_{REF}$ , CEQ : R)

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

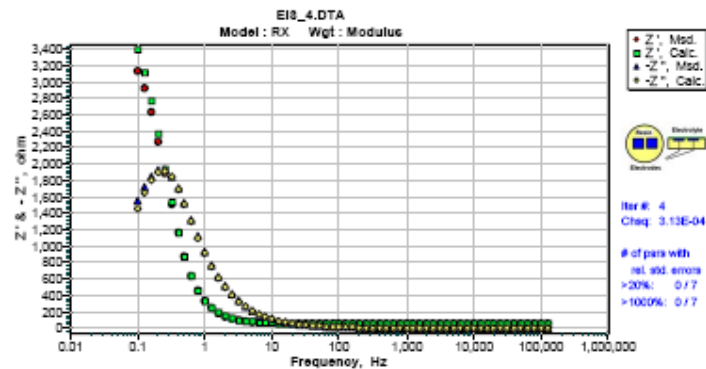
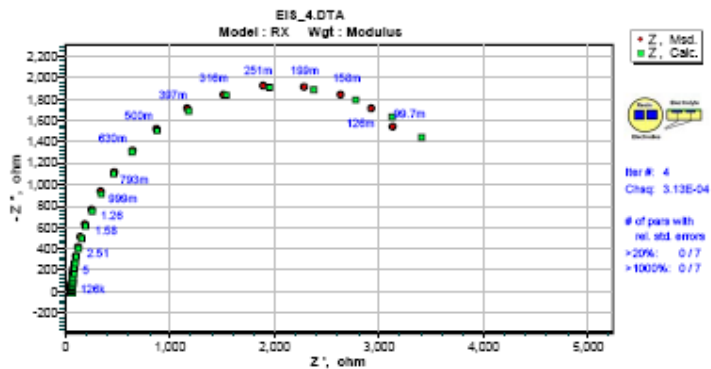
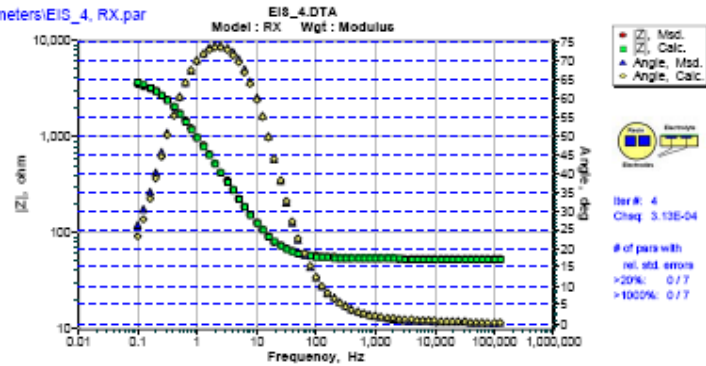
05/01/2006, 08:35:56 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 N2\ZSimpWin\eis4\parameters\EIS\_4, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 2.208e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	52.3	52.3	0.4374
2	0	X-Rp	1.306E4	5819	5.313
3	0	X-Cdl	5.282E-5	0.0001185	5.252
4	0	X-n	0.9611	0.9611	0.1986
5	0	X-Rs	7.62	2.099	5.045
6	0	X-L	0.2011	0.7046	8.921
7	0	X-Xw	1.583	2.013	9.019

Measurement errors in Impedance data = - 1.486 pct.



# EIS\_5, RX.par, $E_{CD}$ : -0.8V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

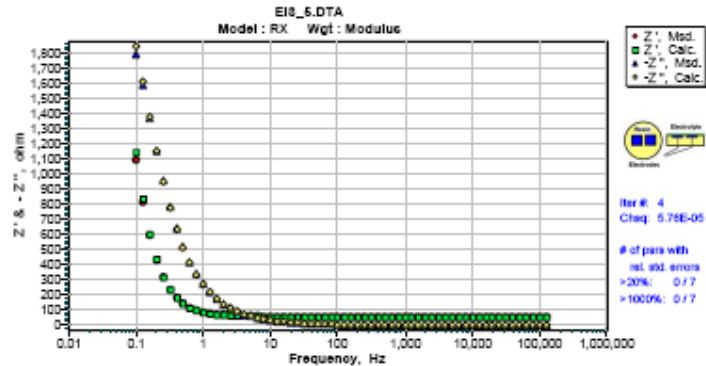
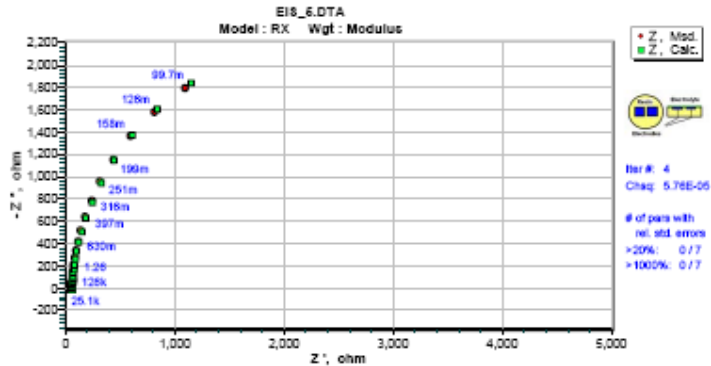
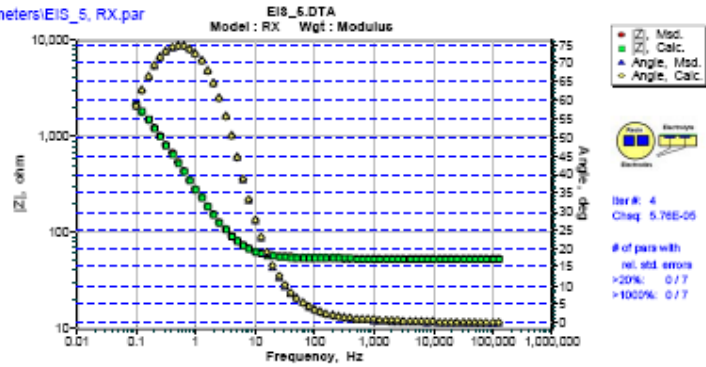
05/01/2006, 08:44:17 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 N2\ZSimpWin\eis5\parameters\EIS\_5, RX.par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- RX
- 3.366e-05   4   - chi squared, # of iters

index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	52.27	52.27	0.1412
2	0	X-Rp	766.5	80.95	3.074
3	0	X-Cdl	0.003993	0.03782	3.372
4	0	X-n	0.9641	0.9641	0.09558
5	0	X-Rs	435.3	18.24	3.023
6	0	X-L	0.003902	0.2595	4.239
7	0	X-XW	0.04201	0.06669	4.131

Measurement errors in Impedance data = < 0.5802 pct.





# EIS\_6, RX.par, $E_{CD}$ : -1.0V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

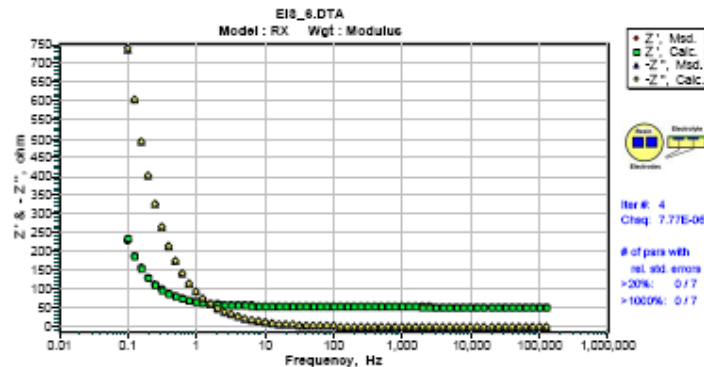
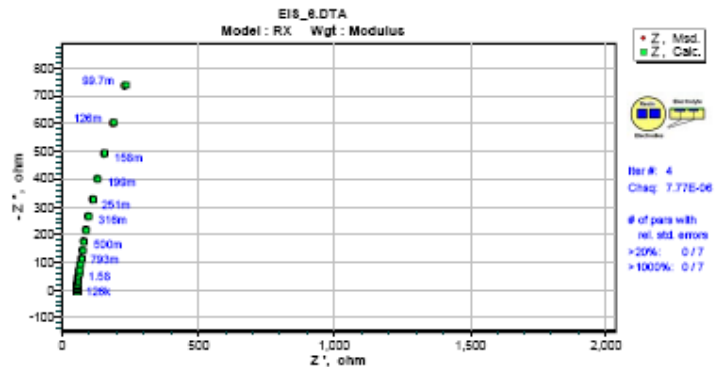
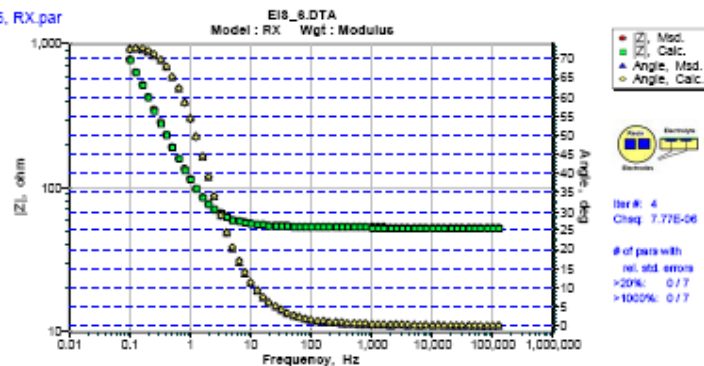
05/01/2006, 08:47:14 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 N2\ZSimpWin\eis6\EIS\_6, RX.par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- RX
- 1.406e-05   4   - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	52.31	52.31	0.08153
2	0	X-Rp	6330	1.148E4	2.826
3	0	X-Cdl	0.002659	0.001466	2.477
4	0	X-n	0.9191	0.9191	0.07605
5	0	X-Rs	21.94	617.5	2.007
6	0	X-L	24.61	17.59	3.533
7	0	X-Xw	0.3802	0.09652	3.225

Measurement errors in Impedance data = < 0.3749 pct.



# EIS\_30B, RX.par, $E_{CD}$ : -1.2V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

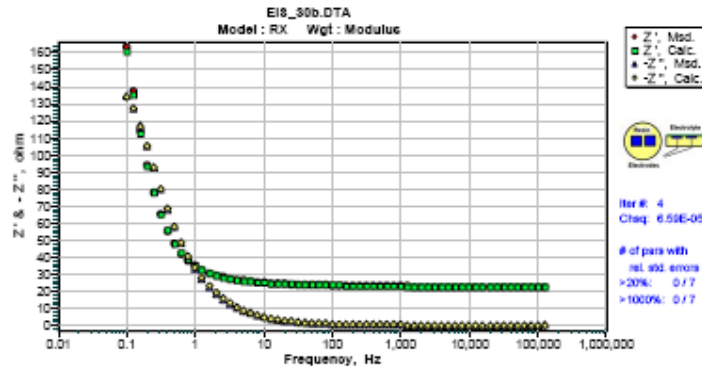
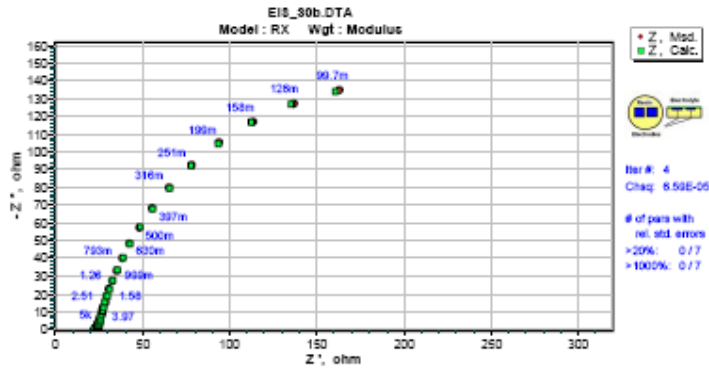
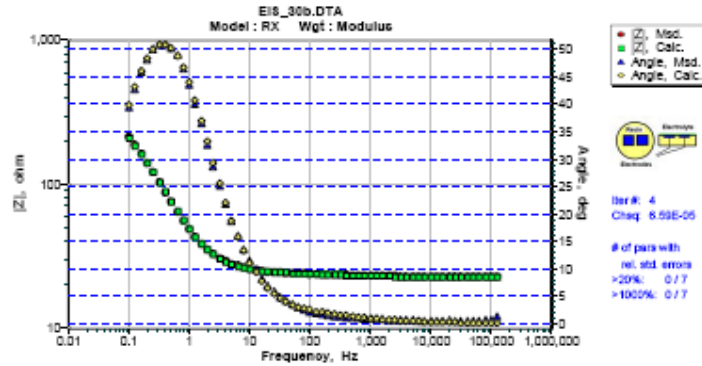
06/07/2006, 01:10:47 p.m.

...sortorio/Res TIO2 mayo 06/EIS\_30b, RX.par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- RX
- 6.387e-05    4   - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	22.52	22.52	0.1649
2	0	X-Rp	393.9	1218	4.735
3	0	X-Cdl	0.005456	0.001764	4.864
4	0	X-n	0.8604	0.8604	0.3019
5	0	X-Rs	3.931E4	2.96E4	4.749
6	0	X-L	1022	156	3.863
7	0	X-Xw	0.01121	0.02271	4.24

Measurement errors in Impedance data = < 0.7992 pct.



E.2 Electrodo de TiO<sub>2</sub>/FTO, Electrolito Soporte KCl 0.5 M + CO<sub>2</sub> (g)  
 EIS\_105, RX.par, E<sub>CD</sub>: -0.1V vs. E<sub>REF</sub>, CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

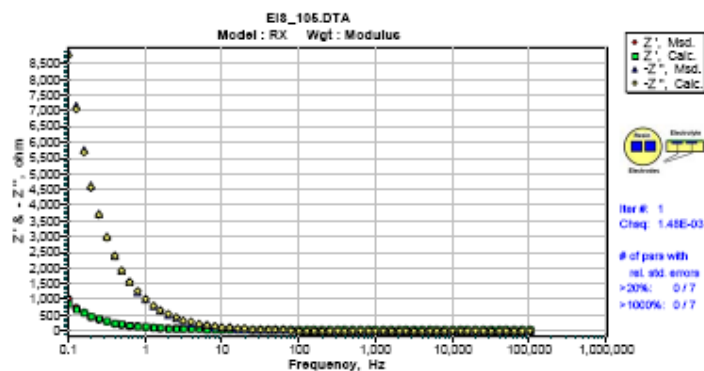
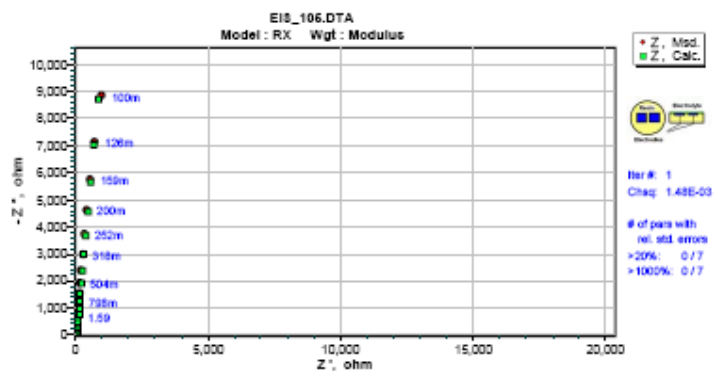
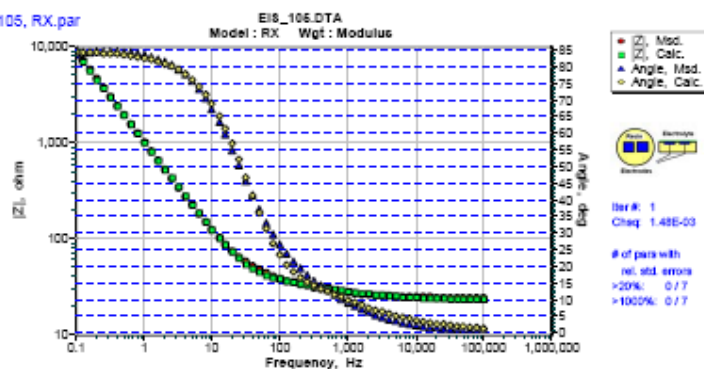
04/13/2006, 10:52:32 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_105, RX.par

1 - detect the sign of Zim  
 1 - modulus weighting factor  
 1.000 - sample area in square cm  
 RX  
 1.811e-03 1 - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	1	R	23	23	0
2	0	X-Rp	9.425E4	9.414E4	14.9
3	0	X-Cdl	0.0006058	0.0006062	10.71
4	1	X-n	0.95	0.95	0
5	0	X-Rs	1.005E4	1.006E4	10.92
6	1	X-L	10	10	0
7	0	X-XW	0.03469	0.03467	10.69

Measurement errors in Impedance data = < 4.256 pct.



# EIS\_107, RX.par, $E_{CD}$ : -0.2V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

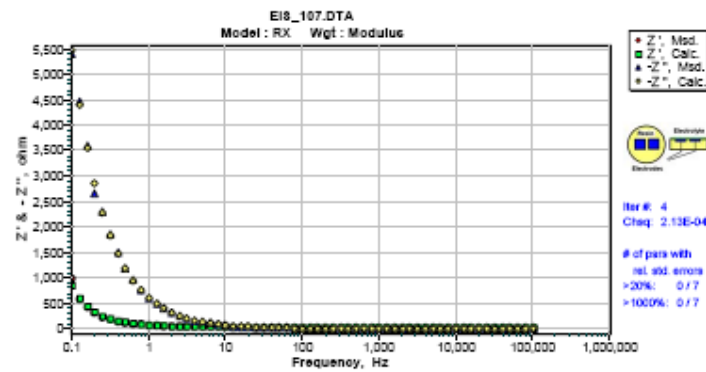
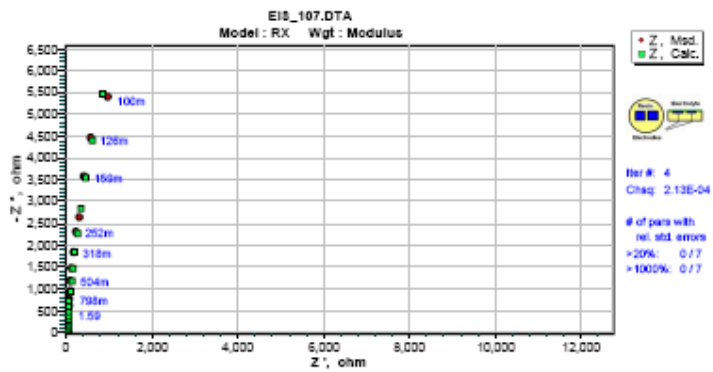
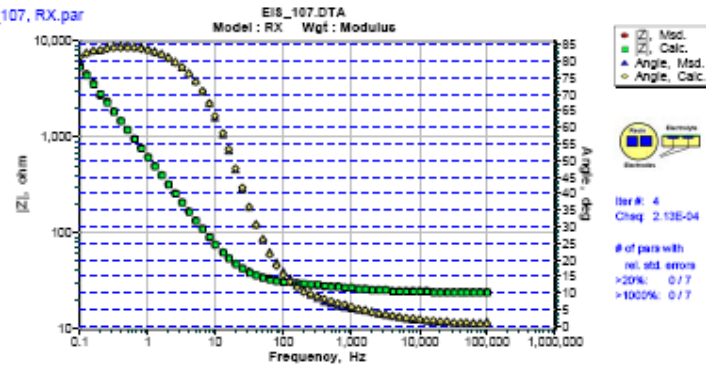
04/13/2006, 10:41:12 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_107, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 1.038e-04 4 - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	23.44	23.44	0.2501
2	0	X-Rp	2765	1.426E4	3.927
3	0	X-Cdl	0.0006883	0.001334	3.732
4	0	X-n	0.9623	0.9623	0.09415
5	0	X-Rs	2.259E6	3.418E6	3.709
6	0	X-L	232.1	205.1	2.834
7	0	X-Xw	0.001933	0.001129	2.53

Measurement errors in Impedance data = - 1.019 pct.



# EIS\_109, RX.par, $E_{CD}$ : -0.3V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

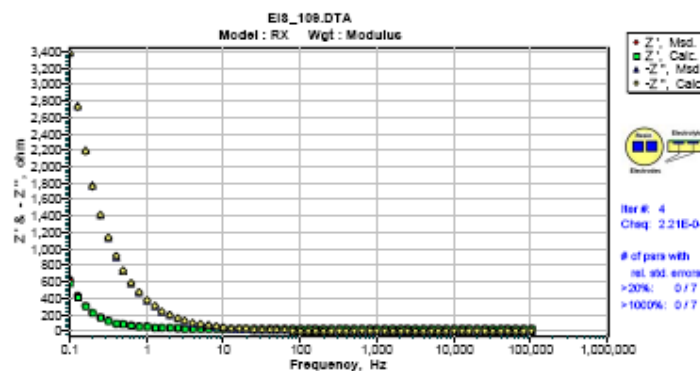
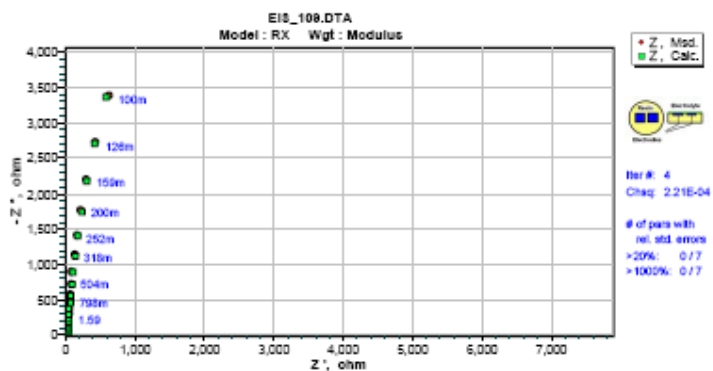
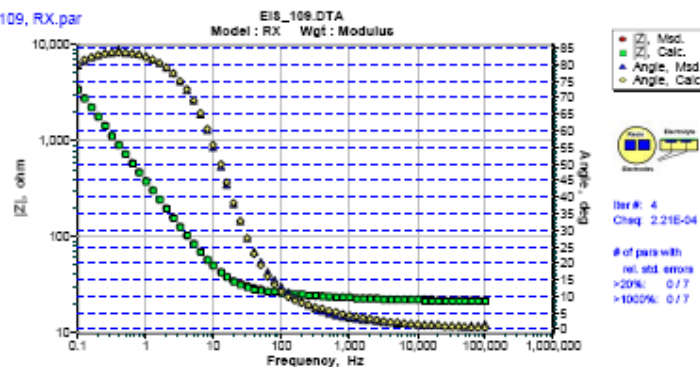
04/13/2006, 10:37:15 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_109, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 2.424e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	21.2	21.2	0.3503
2	0	X-Rp	14.61	711.6	5.863
3	0	X-Cdl	0.008707	0.01788	7.474
4	0	X-n	0.9669	0.9669	0.1499
5	0	X-Rs	3738	3415	4.521
6	0	X-L	3.98	2.655	4.669
7	0	X-Xw	0.01407	0.01027	4.486

Measurement errors in Impedance data = 1.557 pct.



# EIS\_111, RX.par, $E_{CD}$ : -0.4V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

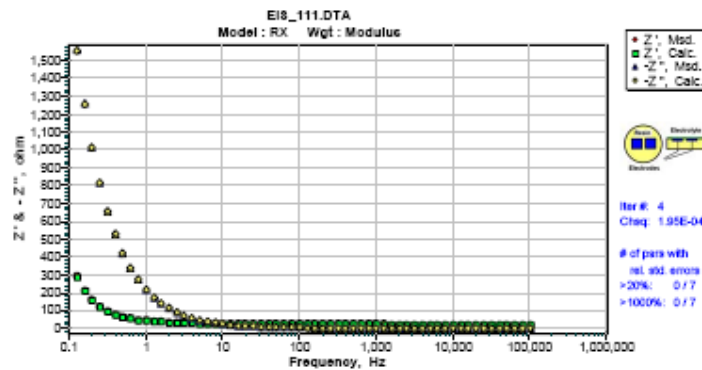
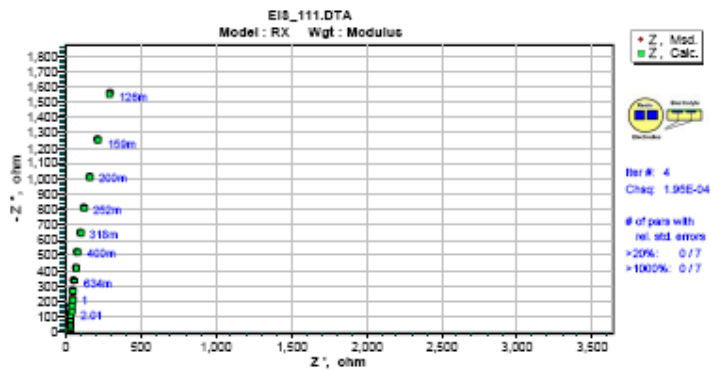
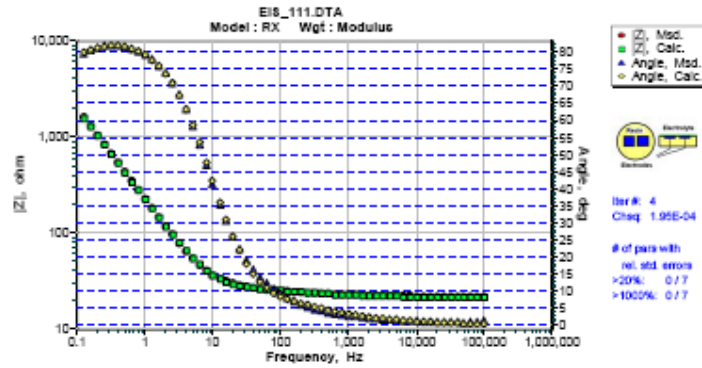
07/17/2006, 09:24:59 a.m.

...iparEIS\_111, RX.par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- RX
- 1.945e-04   4   - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	21.13	21.14	0.3004
2	0	X-Rp	4.361E5	4.365E5	6.582
3	0	X-Cdl	3.143E-5	3.141E-5	5.31
4	0	X-n	0.9585	0.9585	0.184
5	0	X-Rs	2.795E4	2.794E4	6.812
6	0	X-L	248.2	248.3	4.973
7	0	X-XW	0.1115	0.1116	4.034

Measurement errors in Impedance data = < 1.395 pot.



# EIS\_113, RX.par, $E_{CD}$ : -0.5V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

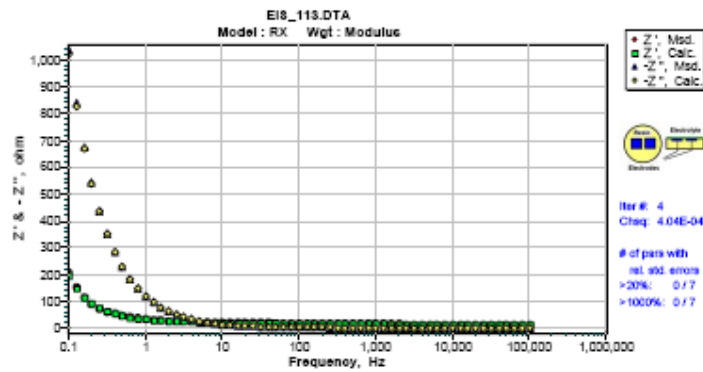
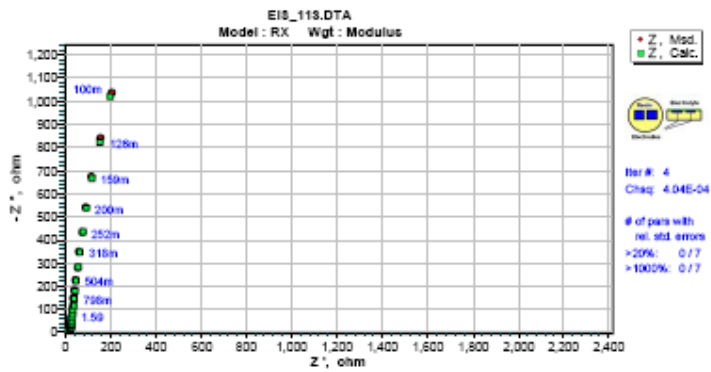
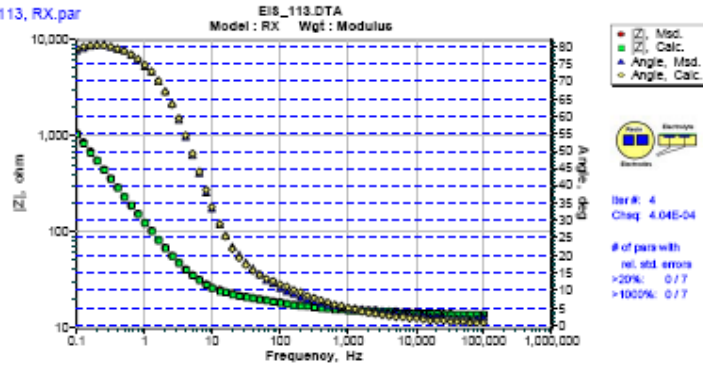
04/13/2006, 11:32:25 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_113, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 4.043e-04 4 - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	13.74	13.74	0.43
2	0	X-Rp	555.6	1618	8.362
3	0	X-Cdl	0.003492	0.01199	11.38
4	0	X-n	0.9428	0.9428	0.2748
5	0	X-Rs	4274	8573	10.39
6	0	X-L	10.25	7.837	8.201
7	0	X-Xw	0.04838	0.01843	7.237

Measurement errors in impedance data = < 2.011 pct.



# EIS\_115A, RX.par, $E_{CD}$ : -0.6V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

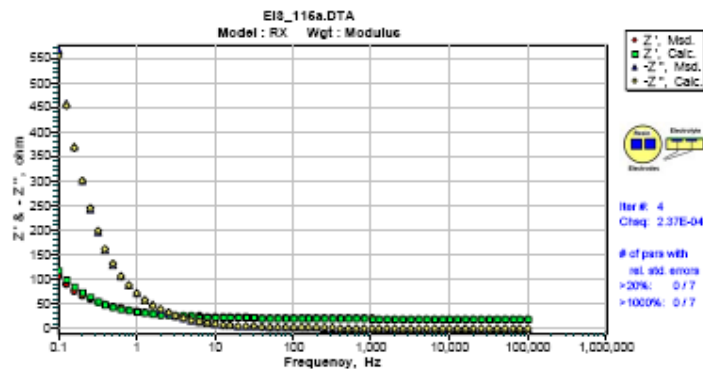
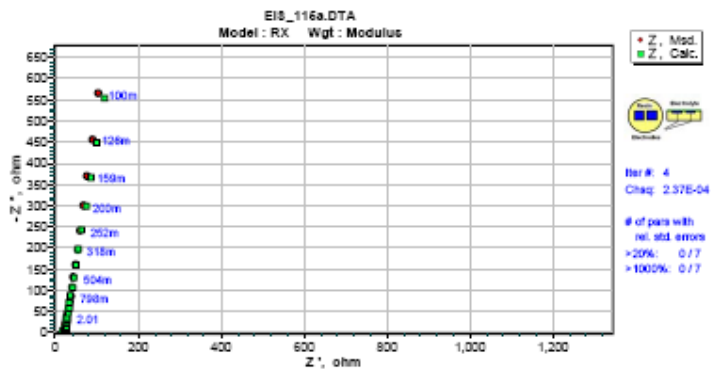
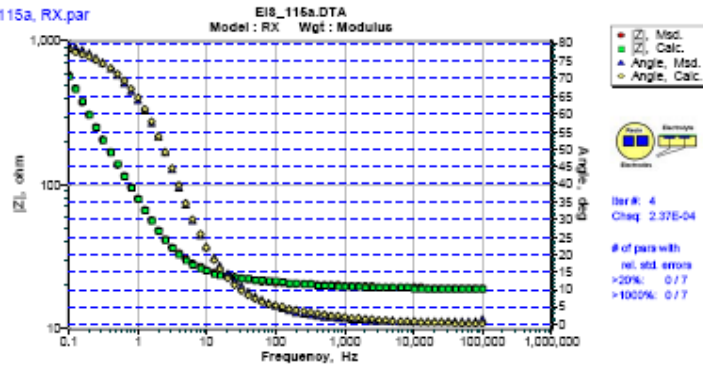
04/13/2006, 11:26:17 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_115a, RX.par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- RX
- 2.990e-04   4   - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	16.73	16.73	0.3752
2	0	X-Rp	8.488E18	1.053E19	8.72
3	0	X-Cdl	3.219E-8	4.15E-7	9.949
4	0	X-n	0.8965	0.8965	0.2488
5	0	X-Rs	4082	3634	11.92
6	0	X-L	376.3	7087	8.597
7	0	X-Xw	0.8628	18.25	9.458

Measurement errors in Impedance data = < 1.729 pct.





# EIS\_115, RX.par, $E_{CD}$ : -0.6V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

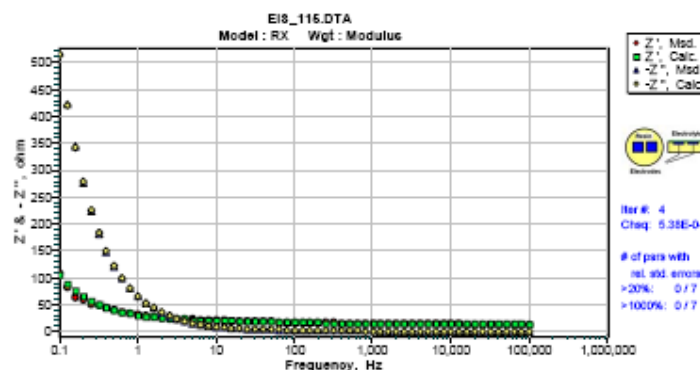
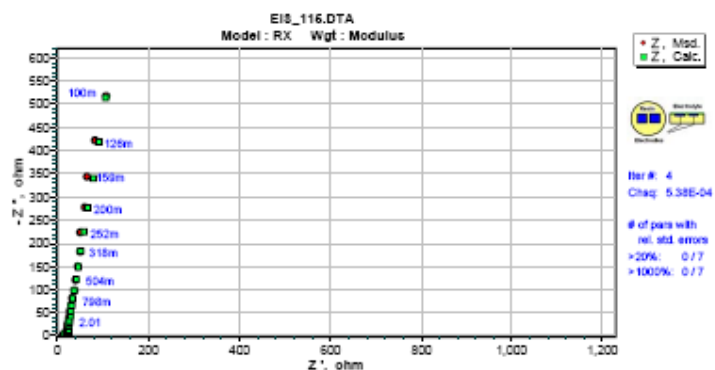
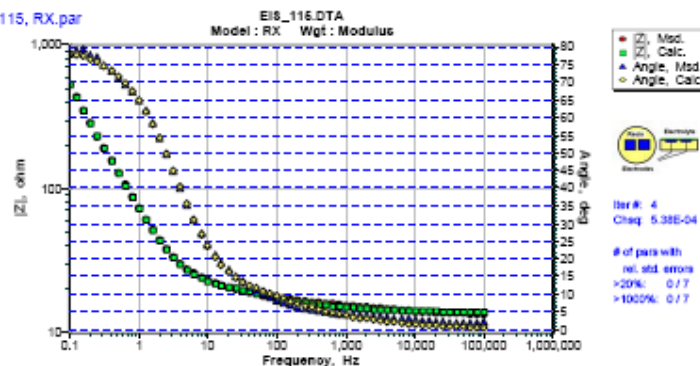
04/16/2006, 05:32:10 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_115, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 5.414e-04 4 - chi squared, # of iters

index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	1	R	13.69	13.69	0
2	0	X-Rp	1.224E8	1.518E8	18.53
3	0	X-Cdl	7.132E8	5.841E8	18.01
4	1	X-n	0.9	0.9	0
5	0	X-Rs	3.057E10	2.413E10	16.26
6	0	X-L	568.2	0.5582	12.69
7	0	X-Xw	3.493E-10	4.348E-10	10.77

Measurement errors in impedance data = - 2.327 pct.



# EIS\_117, RX.par, $E_{CD}$ : -0.7V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

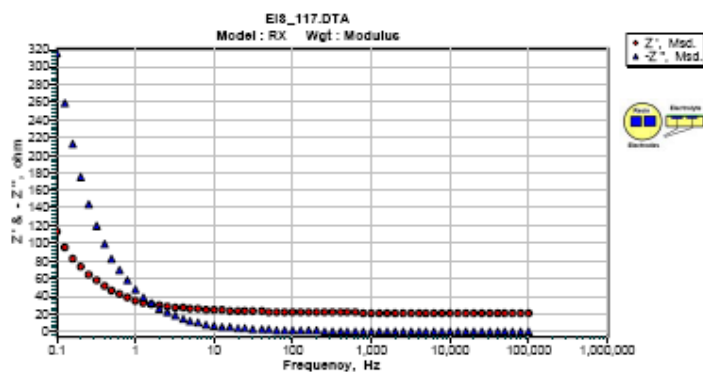
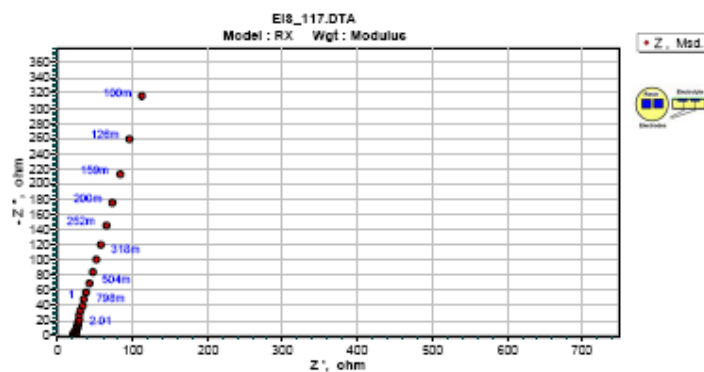
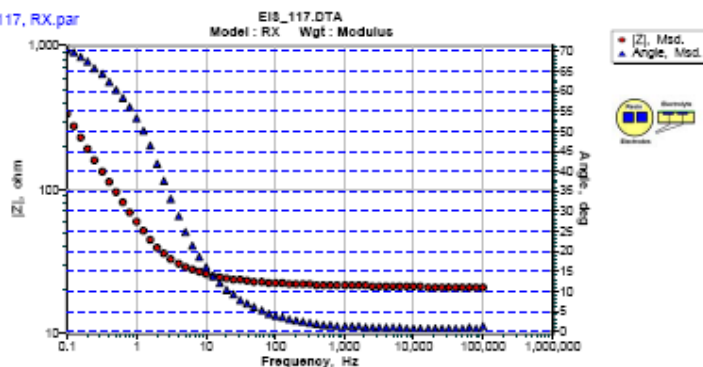
04/13/2006, 11:23:22 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_117, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 1.992e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	20.6	20.6	0.305
2	0	X-Rp	1485	1048	7.833
3	0	X-Cdl	0.05302	0.07524	10.64
4	0	X-n	0.8356	0.8356	0.2402
5	0	X-Rs	74.02	20.52	10.21
6	0	X-L	1.433	0.6334	8.706
7	0	X-Xw	1.187	0.1893	5.792

Measurement errors in Impedance data = < 1.412 pct.



# EIS\_119, RX.par, $E_{CD}$ : -0.8V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

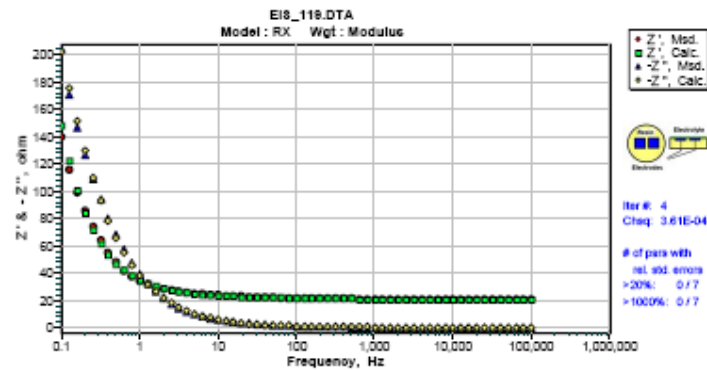
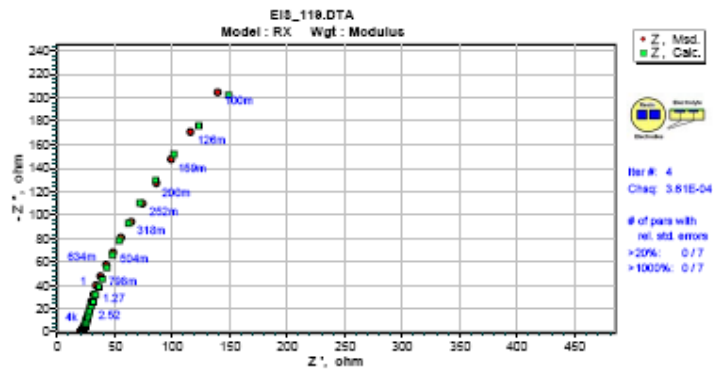
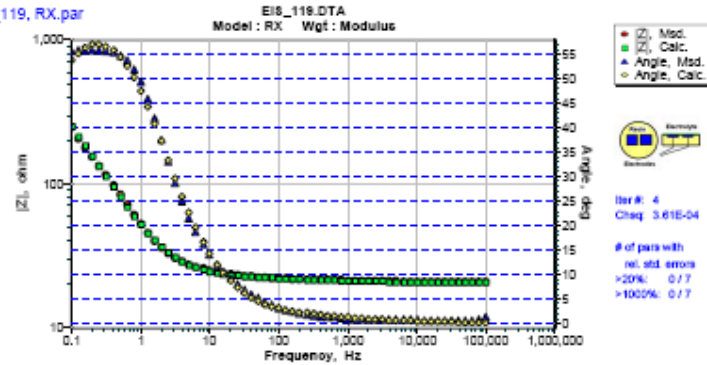
04/13/2006, 11:22:35 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-125a\EIS\_119, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 4.508e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	20.54	20.54	0.4975
2	0	X-Rp	5.805E5	2.5E6	9.555
3	0	X-Cdl	1.489E-5	3.458E-6	9.667
4	0	X-n	0.8044	0.8044	0.4783
5	0	X-Rs	6138	2.099E5	13.03
6	0	X-L	9.573E4	1.162E4	11.64
7	0	X-Xw	0.5916	0.2099	9.895

Measurement errors in Impedance data = < 2.123 pct.



# EIS\_121, RX.par, $E_{CD}$ : -0.9V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

04/14/2006, 11:42:56 a.m.

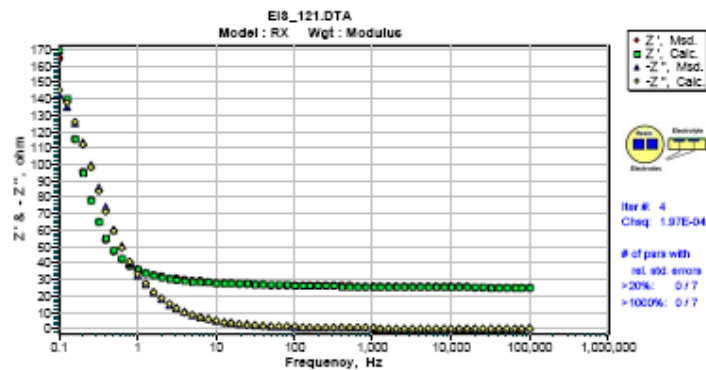
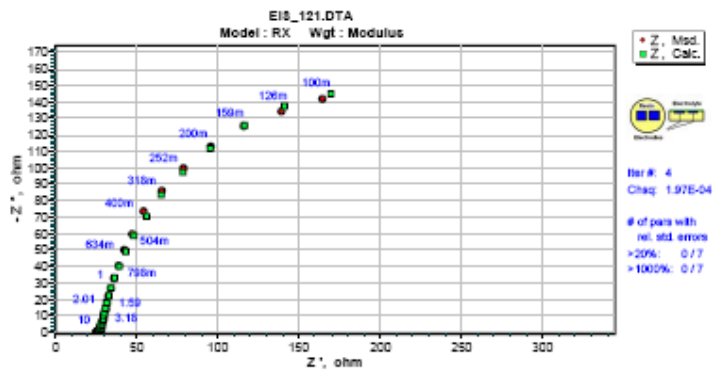
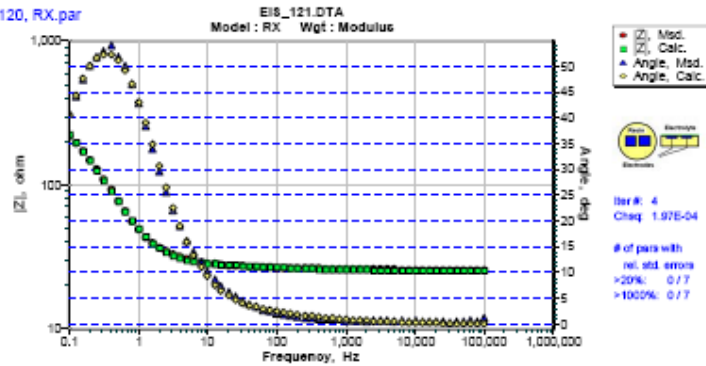
...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_120, RX.par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- RX
- 1.074e-03   4   - chi squared, # of iters

Index   fixed   parameter   start   end   rel. std. error (%)

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	1	R	24.5	24.5	0
2	0	X-Rp	1.619E4	1.621E4	21.21
3	0	X-Cdl	0.0002855	0.0002853	19.17
4	0	X-n	0.8104	0.8104	0.9821
5	0	X-Rs	0.03891	0.03897	13.09
6	0	X-L	0.4074	0.4079	12.91
7	0	X-Xw	70.86	70.84	13.59

Measurement errors in Impedance data = < 3.277 pct.



# EIS\_123, RX.par, $E_{CD}$ : -1.0V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

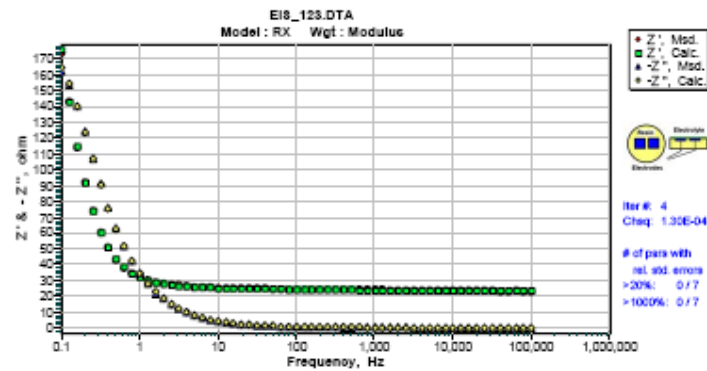
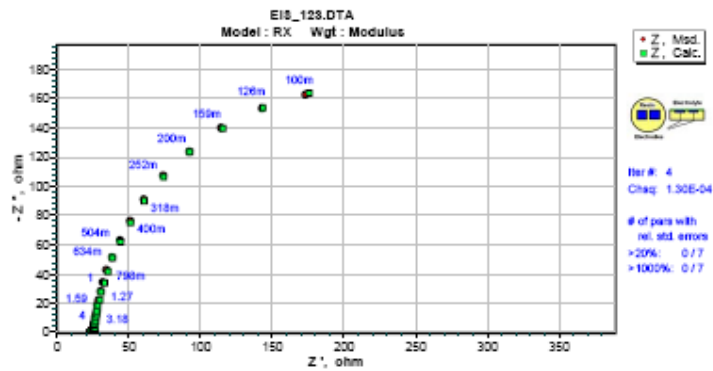
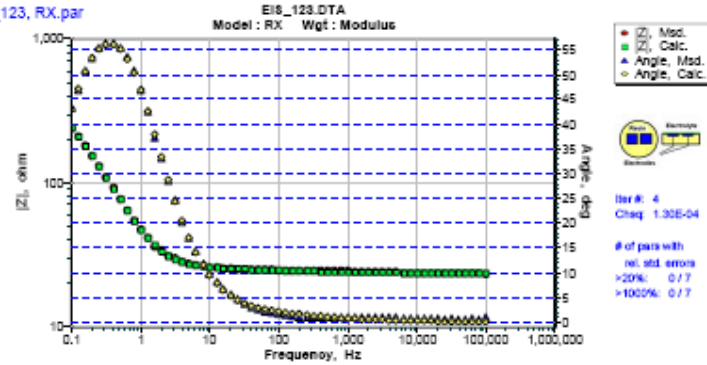
04/16/2006, 12:17:24 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_123, RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 1.352e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	23.59	23.59	0.2377
2	0	X-Rp	5305	3398	4.935
3	0	X-Cdl	0.0003809	0.0005946	5.134
4	0	X-n	0.9246	0.9246	0.3217
5	0	X-Rs	2.891	0.7479	6.483
6	0	X-L	0.321	1.307	5.743
7	0	X-Xw	4.402	6.928	5.62

Measurement errors in Impedance data = < 1.163 pot.



# EIS\_125, RX.par, $E_{CD}$ : -1.1V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

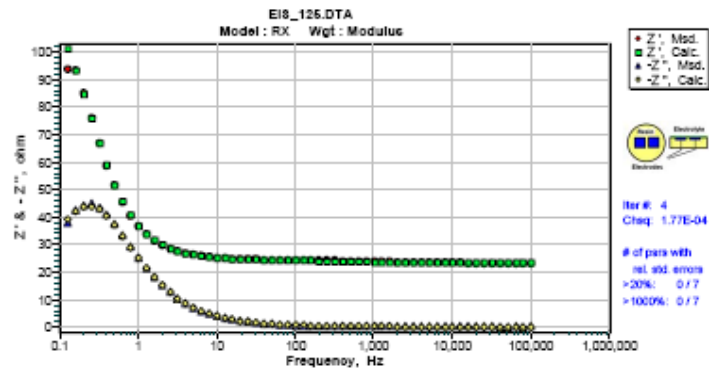
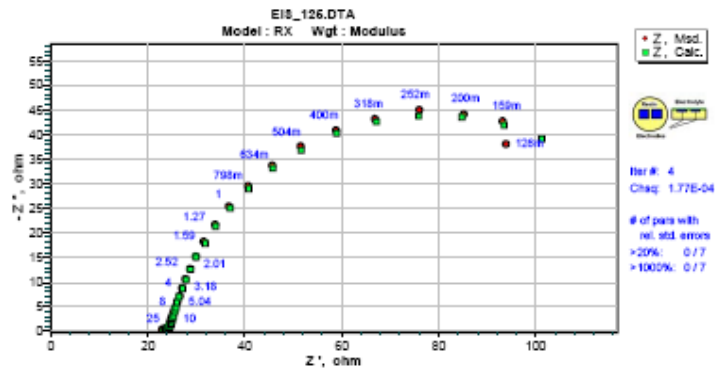
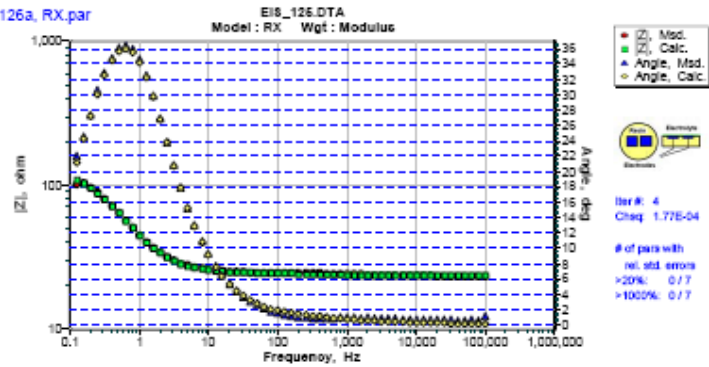
04/13/2006, 11:04:49 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Brujaidatos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-125a\EIS\_125a\_RX.par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- RX
- 1.314e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	23.16	23.16	0.256
2	0	X-Rp	3.306E15	1.219E15	10.71
3	0	X-Cdl	2.063E-15	5.596E-16	10.7
4	0	X-n	0.7779	0.7779	0.8803
5	0	X-Rs	0.004488	0.005955	9.551
6	0	X-L	6.504E4	1.439E5	9.231
7	0	X-Xw	6.513E7	1.086E8	7.418

Measurement errors in Impedance data = < 1.146 pct.



# EIS\_127, RX.par, $E_{CD}$ : -1.2V vs. $E_{REF}$ , CEQ : RX

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

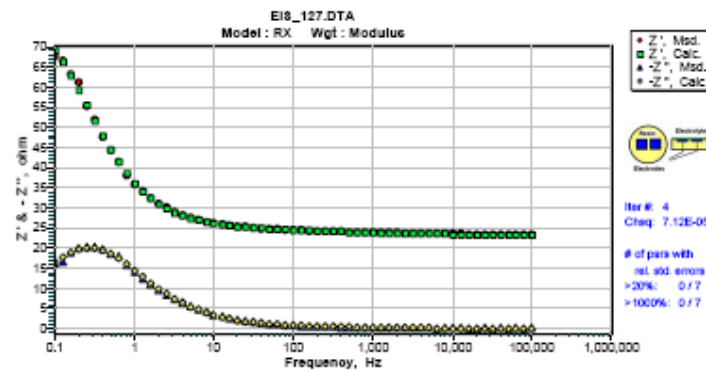
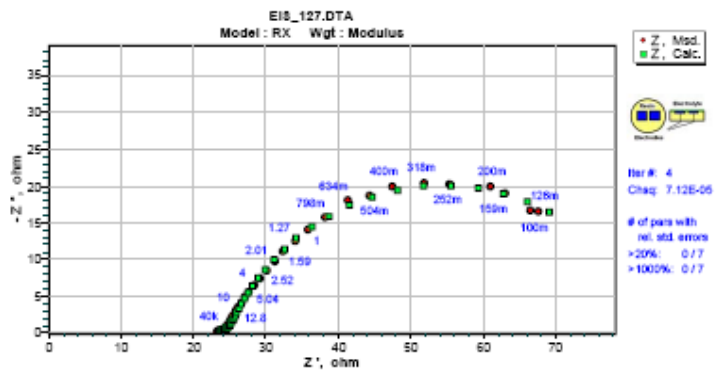
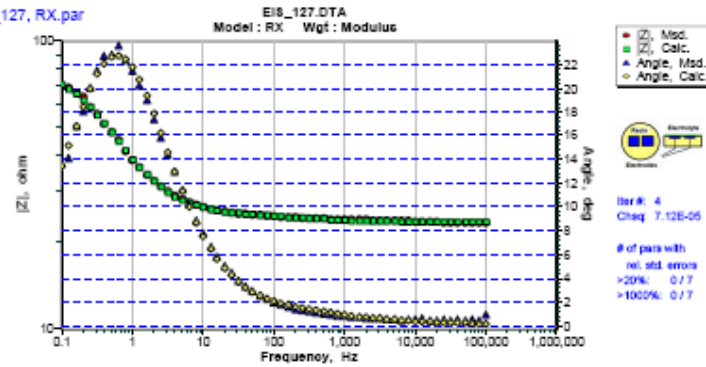
04/13/2006, 11:02:53 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\o\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\TIO2 CO2 EIS 103-126a\EIS\_127, RX.par

- 1 = detect the sign of Zim
- 1 = modulus weighting factor
- 1.000 = sample area in square cm
- RX
- 5.232e-05 4 = chi squared, # of lters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	23.33	23.33	0.1665
2	0	X-Rp	23.35	37.01	7.231
3	0	X-Cdl	0.002665	0.01682	7.779
4	0	X-n	0.7506	0.7506	0.8308
5	0	X-Rs	123.5	57.76	7.529
6	0	X-L	11.06	3.01	5.505
7	0	X-Xw	0.3452	0.2009	6.083

Measurement errors in Impedance data = < 0.7233 pct.



### E.3 Electrodo de nAg-TiO<sub>2</sub>/FTO, Electrolito Soporte KCl 0.5 M + N<sub>2</sub> (g)

EIS\_1003, R(QX).par,  $E_{CD}$ : -0.3V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(QX)

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

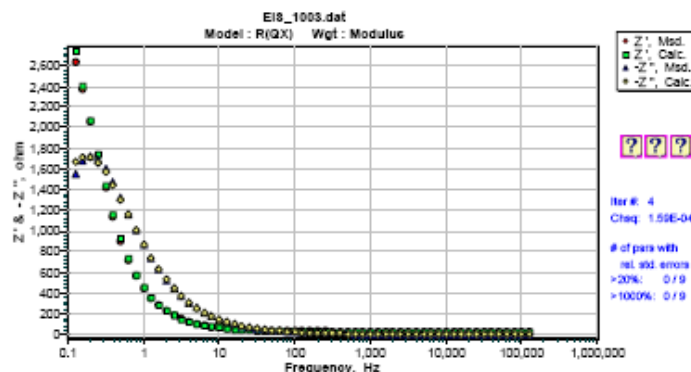
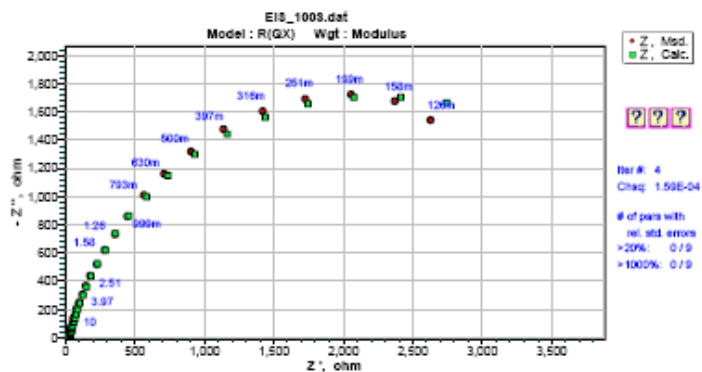
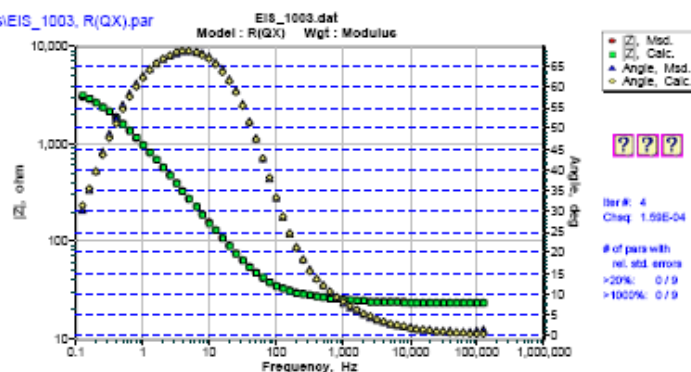
05/25/2006, 06:32:12 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TiO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1003, R(QX).par

1 = detect the sign of Zim  
 1 = modulus weighting factor  
 1.000 = sample area in square cm  
 R(QX)  
 9.237e-05 4 = chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	23.2	23.19	0.2539
2	0	Q-Yo	0.0001718	0.0001725	2.689
3	0	Q-n	0.7894	0.7883	0.5651
4	0	X-Rp	519.6	577.2	8.707
5	0	X-Cdl	0.0003209	0.0002956	9.666
6	0	X-n	1	1	1.12
7	0	X-Rs	3.591E4	3.773E4	10.81
8	0	X-L	10.92	11.68	7.289
9	0	X-Xw	0.01055	0.01071	7.165

Measurement errors in Impedance data = < 0.9611 pct.





# EIS\_1004, R(QX).par, $E_{CD}$ : -0.4V vs. $E_{REF}$ , CEQ : R(QX)

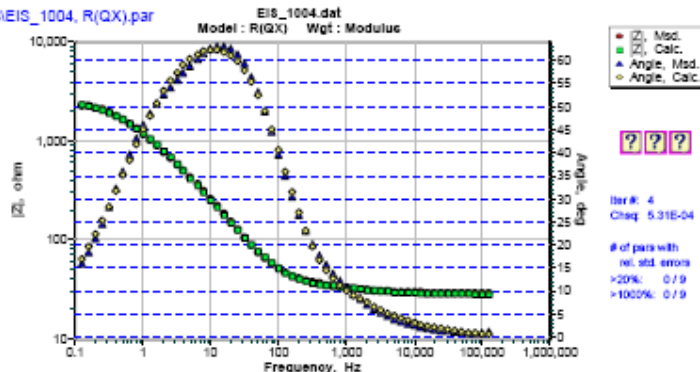
EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

05/25/2006, 06:25:47 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1004, R(QX).par

1            - detect the sign of Zim  
 1            - modulus weighting factor  
 1.000       - sample area in square cm  
 R(QX)  
 5.714e-04    4   - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	28.01	28.01	0.569
2	0	Q-Yo	0.0001436	0.0001436	4.12
3	1	Q-n	0.6764	0.6764	0
4	0	X-Rp	280.2	280.2	1.412
5	0	X-Cdl	0.0002857	0.0002857	7.979
6	0	X-n	1	1	1.599
7	0	X-Rs	3.109E4	3.108E4	9.456
8	1	X-L	10	10	0
9	1	X-XW	0.01	0.01	0



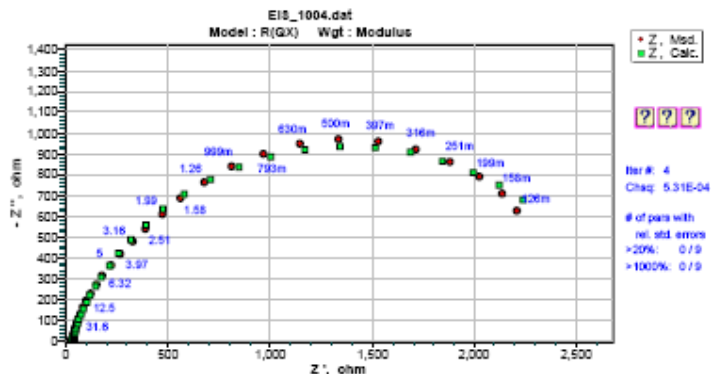
• Z, Mod.  
 ■ Z, Calc.  
 ▲ Angle, Mod.  
 ◆ Angle, Calc.

???

Iter #: 4  
 Chiq: 5.31E-04

# of pars with  
 rel. std. errors  
 >20%: 0/9  
 >100%: 0/9

Measurement errors in Impedance data = < 2.39 pct.

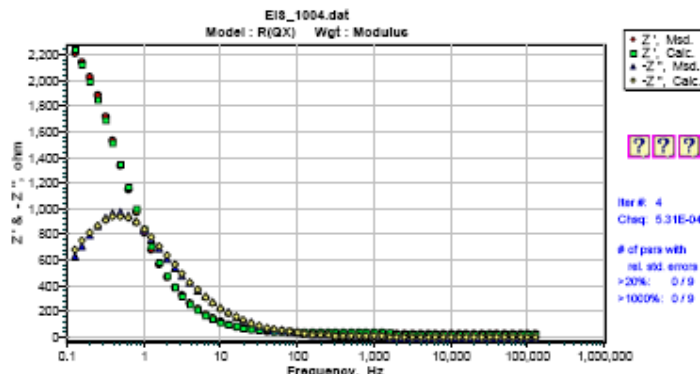


• Z', Mod.  
 ■ Z', Calc.

???

Iter #: 4  
 Chiq: 5.31E-04

# of pars with  
 rel. std. errors  
 >20%: 0/9  
 >100%: 0/9



• Z', Mod.  
 ■ Z', Calc.  
 ▲ -Z'', Mod.  
 ◆ -Z'', Calc.

???

Iter #: 4  
 Chiq: 5.31E-04

# of pars with  
 rel. std. errors  
 >20%: 0/9  
 >100%: 0/9

# EIS\_1005, R(QX).par, $E_{CD}$ : -0.5V vs. $E_{REF}$ , CEQ : $R(X(R(QR)))$

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

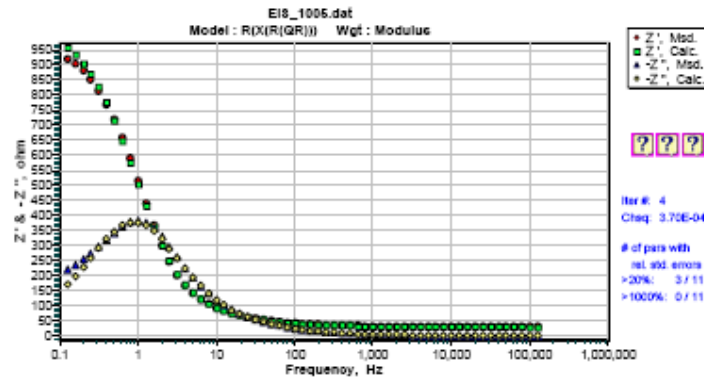
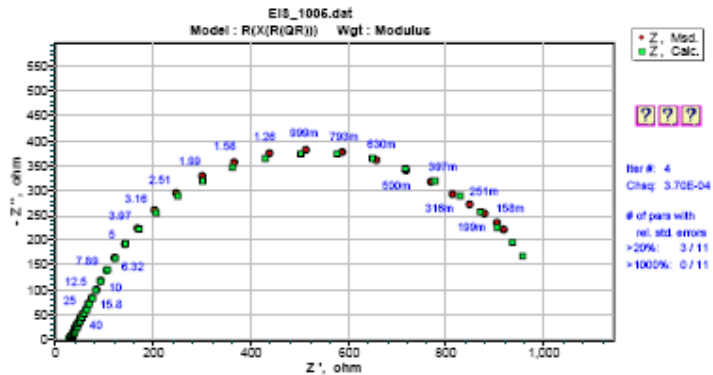
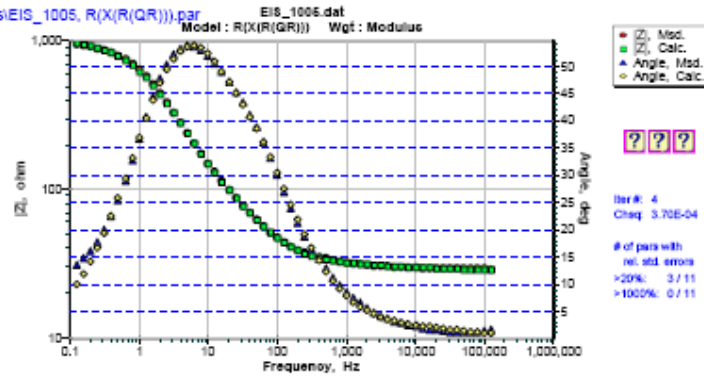
05/26/2006, 10:34:01 a.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Brujaidatos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1005, R(X(R(QR)))

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 3.729e-04 4 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	28.03	28.03	0.7517
2	0	X-Rp	2.177E10	2.174E10	15.91
3	0	X-Cdl	0.0007238	0.0007238	13.75
4	0	X-n	0.7913	0.7913	1.61
5	0	X-Rs	1.332E4	1.332E4	14.38
6	0	X-L	132.6	132.6	23.5
7	0	X-Xw	0.0728	0.07281	18.12
8	0	R	281.4	281.2	31.86
9	0	Q-Yo	4.254E-5	4.252E-5	46.43
10	0	Q-n	1	1	10.48
11	0	R	734.9	735.1	10.98

Measurement errors in impedance data = < 1.931 pot.



EIS\_1006, R(X(R(QR))).par,  $E_{CD}$ : -0.6V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

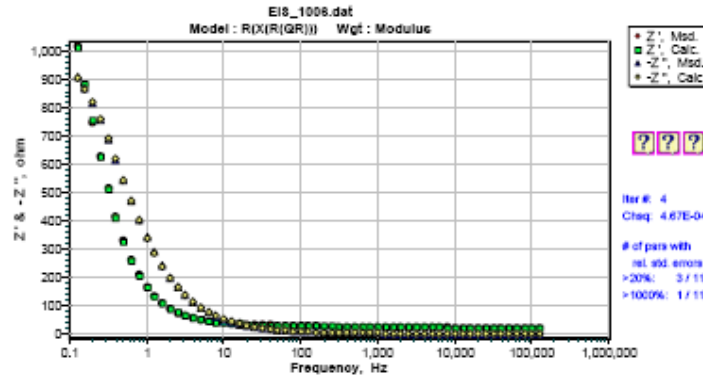
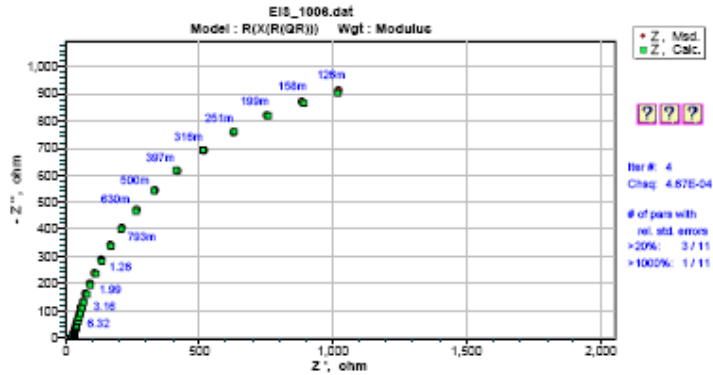
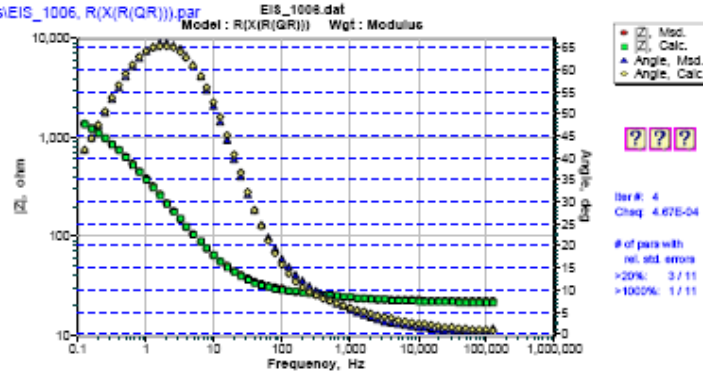
05/25/2006, 06:11:59 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TiO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1006, R(X(R(QR))).par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 4.601e-04 4 - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	21.12	21.12	0.5302
2	0	X-Rp	5.001E19	5.001E19	8.804
3	0	X-Cdl	3.476	3.476	9.724
4	0	X-n	0.8608	0.8608	0.203
5	0	X-Rs	1.656E4	1.656E4	4.403
6	1	X-L	10	10	0
7	1	X-Xw	0.01	0.01	0
8	0	R	2115	2115	4.272
9	0	Q-Yo	0.003718	0.003719	16.72
10	0	Q-n	0.9566	0.9565	30.51
11	0	R	6.142E10	6.142E10	4.576E9

Measurement errors in Impedance data = < 2.145 pct.



# EIS\_1007, R(X(R(QR))).par, $E_{CD}$ : -0.7V vs. $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

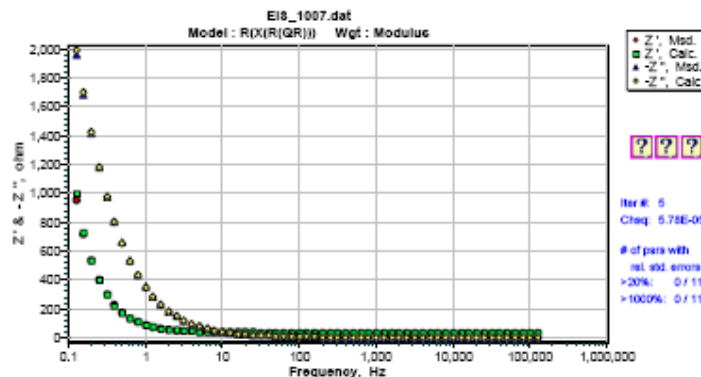
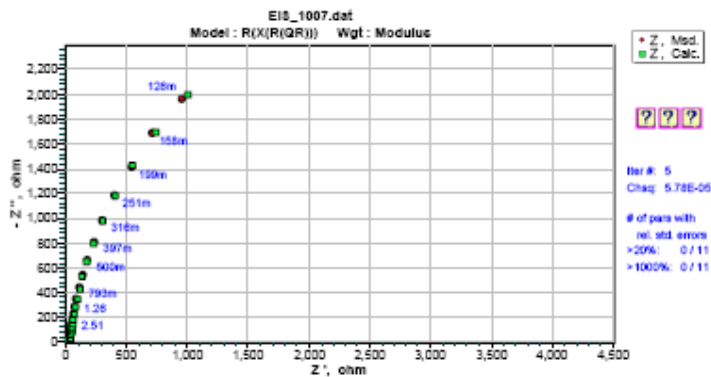
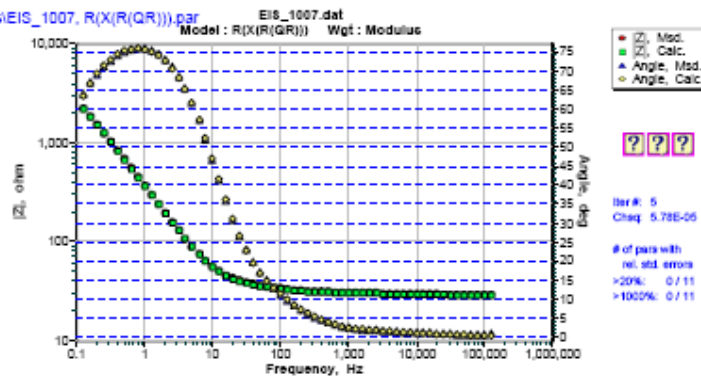
05/25/2006, 05:43:41 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1007, R(X(R(QR))).par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 1.735e-04 5 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	26.74	26.73	0.3913
2	0	X-Rp	2.46E12	2.46E12	7.884
3	0	X-Cdl	1.49E-7	1.491E-7	9.477
4	0	X-n	0.884	0.8839	0.8004
5	0	X-Rs	26.05	26.02	10.32
6	0	X-L	230.6	230.2	13.23
7	0	X-Xw	45.35	45.44	12.73
8	0	R	24.12	24.11	21.25
9	0	Q-Yo	0.0001654	0.0001656	19.53
10	0	Q-n	1	1	2.287
11	0	R	6865	6867	2.163

Measurement errors in Impedance data = < 1.317 pct.



EIS\_1008, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : -0.8V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

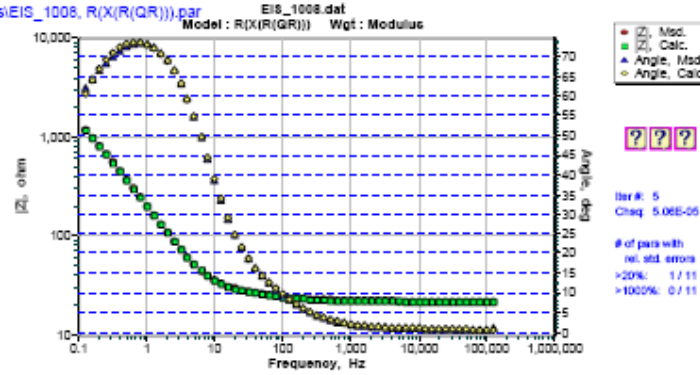
EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

05/25/2006, 05:42:37 p.m.

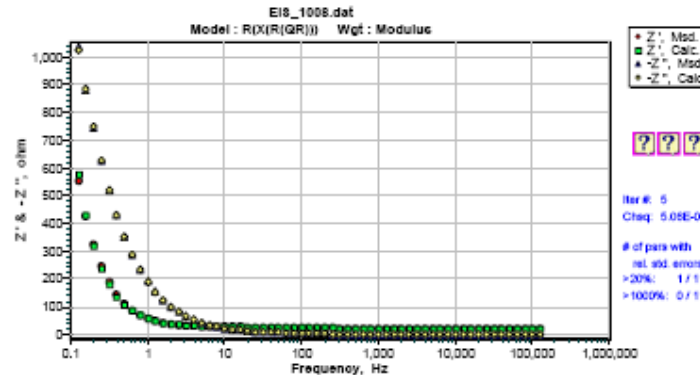
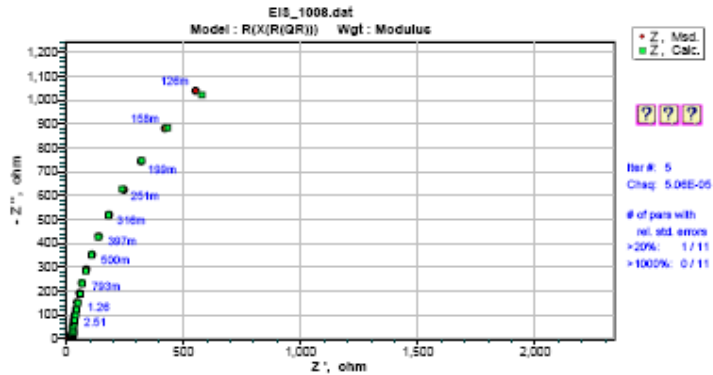
...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1008, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 1.948e-04 5 - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	21.12	21.05	0.4244
2	0	X-Rp	3522	2363	15.11
3	0	X-Cdl	0.001097	0.001236	13.29
4	0	X-n	1	1	1.832
5	0	X-Rs	2.584E7	3.667E7	12.88
6	0	X-L	550.7	581	17.82
7	0	X-Xw	0.0006963	0.0005681	9.095
8	0	R	1.308	1.612	17.95
9	0	Q-Yo	0.0005424	0.0005516	10.16
10	0	Q-n	0.8419	0.8511	1.058
11	0	R	6360	7317	22.19



Measurement errors in impedance data = < 1.396 pct.



EIS\_1009, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : -0.9V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

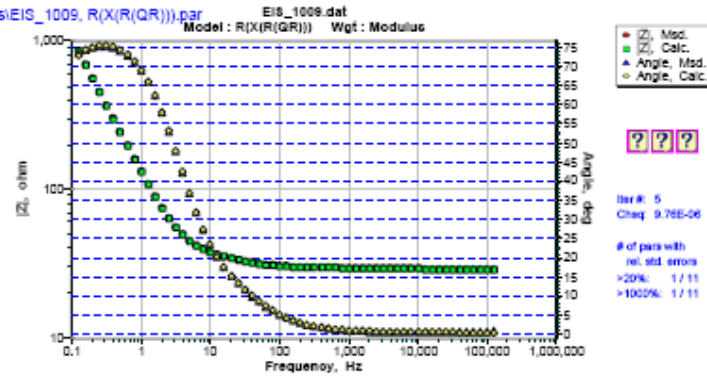
EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

05/25/2006, 06:32:18 p.m.

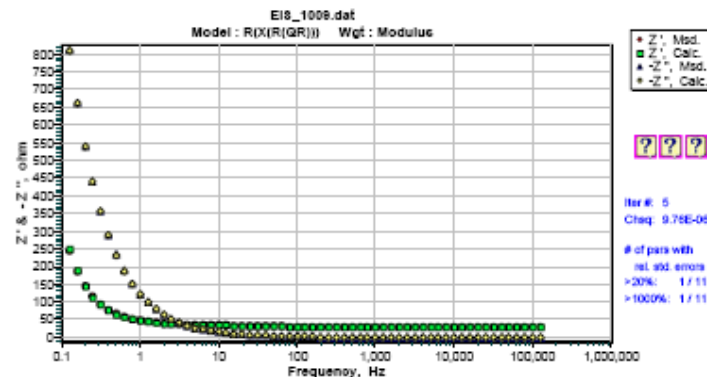
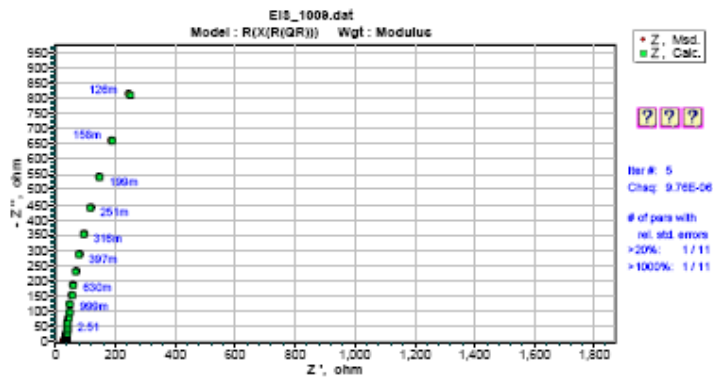
...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1009, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 1.450e-05 S - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	28.48	28.48	0.1134
2	0	X-Rp	3601	3601	4.182
3	0	X-Cdl	0.003657	0.003653	4.761
4	0	X-n	1	1	0.7742
5	0	X-Rs	1.293E7	1.293E7	4.583
6	0	X-L	203.4	203.3	6.507
7	0	X-Xw	0.0008367	0.0008363	2.979
8	0	R	1.527	1.526	5.41
9	0	Q-Yo	0.0008293	0.000829	3.896
10	0	Q-n	0.8845	0.8846	0.4683
11	0	R	7616	7605	2.277



Measurement errors in Impedance data = - 0.3808 pct.



EIS\_1010, R(X(R(QXR))).par,  $E_{CD}$ : -1.0V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

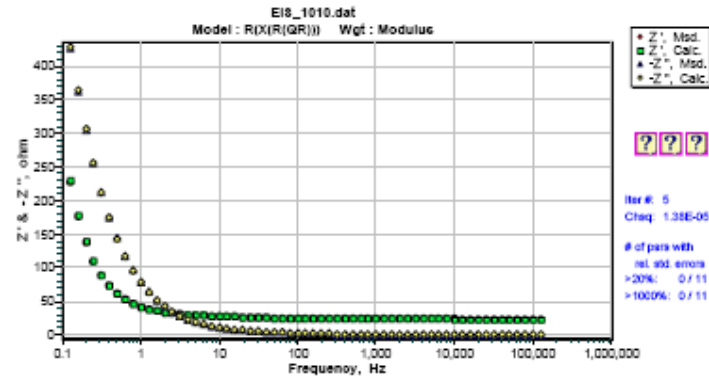
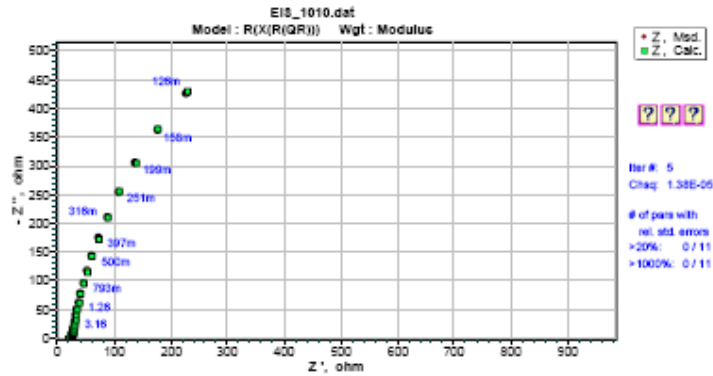
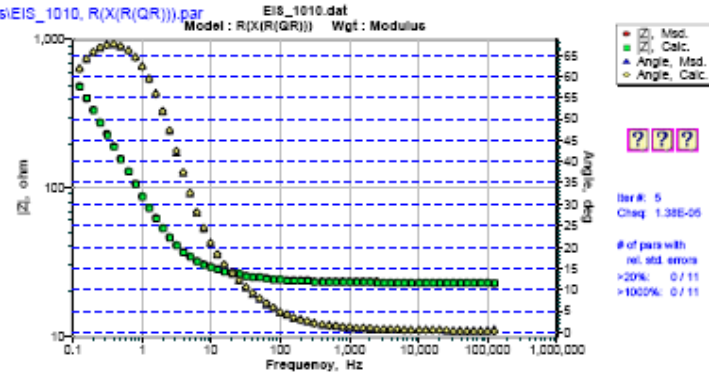
05/25/2006, 05:36:40 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1010, R(X(R(QR))).par

- 1 - detect the sign of Z<sub>im</sub>
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 2.264e-05 5 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	22.68	22.68	0.1298
2	0	X-Rp	8.507E4	8.695E4	4.163
3	0	X-Cdl	0.01686	0.01673	3.635
4	0	X-n	0.857	0.8596	0.4042
5	0	X-Rs	4.671E5	4.778E5	4.162
6	0	X-L	255.6	254.7	5.421
7	0	X-Xw	0.001162	0.001143	5.98
8	0	R	23.73	23.45	9.466
9	0	Q-Yo	0.0006318	0.0006397	8.692
10	0	Q-n	1	1	1.393
11	0	R	1731	1663	1.113

Measurement errors in Impedance data = < 0.4758 pct.



# EIS\_1011, R(X(R(QR))),par, $E_{CD}$ : -1.1V vs. $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

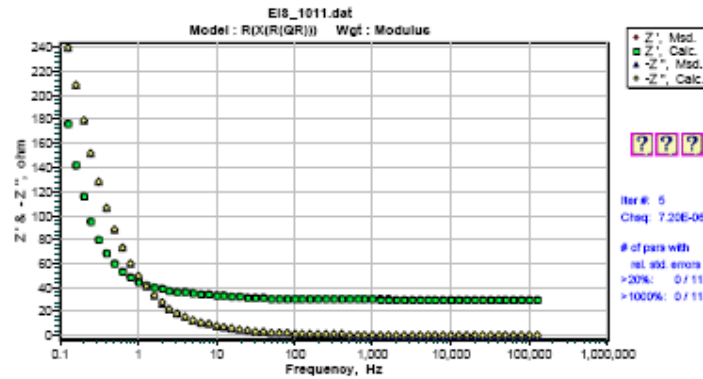
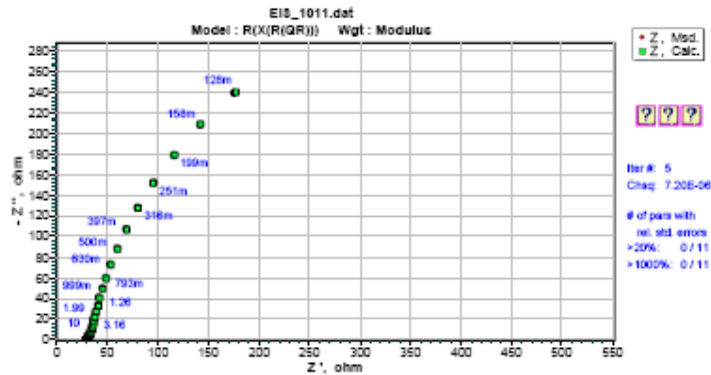
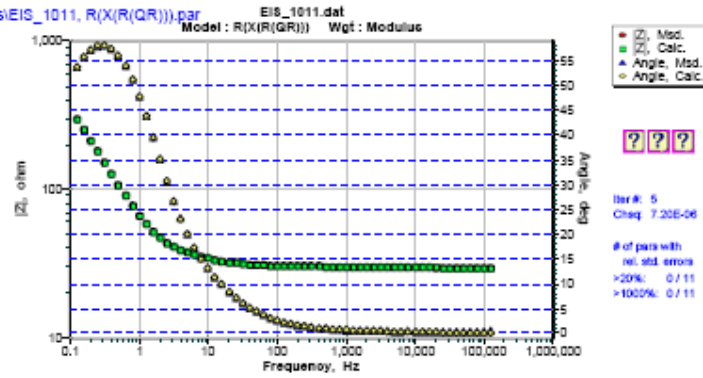
05/25/2006, 05:27:34 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Brujaidatos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1011, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 1.152e-05 5 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	29.46	29.46	0.0867
2	0	X-Rp	1.776E5	1.776E5	3.721
3	0	X-Cdl	0.0001112	0.000109	3.84
4	0	X-n	0.8432	0.8451	0.406
5	0	X-Rs	1.144E5	1.16E5	3.887
6	0	X-L	1550	1555	4.728
7	0	X-Xw	0.02809	0.02812	4.936
8	0	R	37.37	37.49	10.32
9	0	Q-Yo	0.0008501	0.0008624	9.242
10	0	Q-n	1	1	1.737
11	0	R	967.6	945.6	1.806

Measurement errors in impedance data = < 0.3394 pct.





EIS\_1012, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : 0.0V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

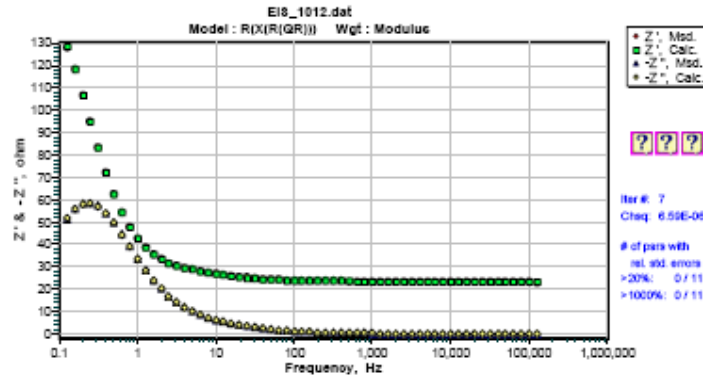
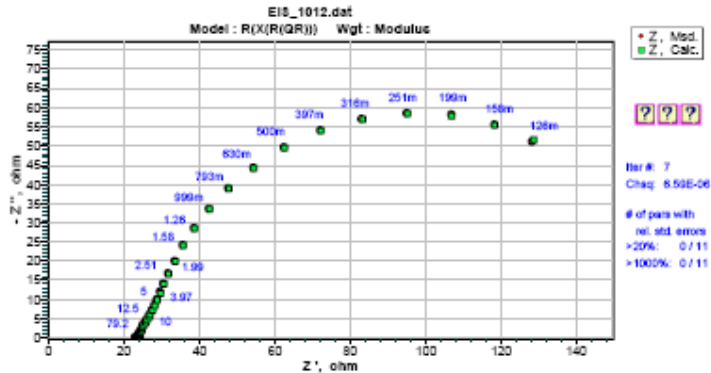
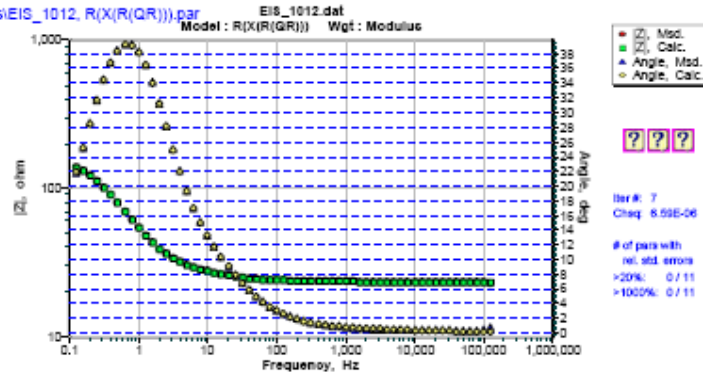
05/25/2006, 05:30:36 p.m.

...o\Escritorio\Eduardo\Research\Estudiantes\old\La Bruja\datos-eis\EIS ARCHIVOS\Ag-TIO2-nuevo\N2\parametros\EIS\_1012, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 6.872e-06 7 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	23.15	23.15	0.07138
2	0	X-Rp	9.291E6	1.212E7	6.141
3	0	X-Cdl	0.001299	0.001838	3.428
4	0	X-n	0.8455	0.8349	0.9289
5	0	X-Rs	51.97	60.46	3.932
6	0	X-L	18.6	19.53	7.707
7	0	X-Xw	0.5509	0.4843	7.411
8	0	R	18.52	20.24	9.436
9	0	Q-Yo	0.002068	0.001877	8.842
10	0	Q-n	0.9349	0.9506	1.947
11	0	R	125.6	125.6	1.193

Measurement errors in Impedance data = < 0.2621 pct.



E.4 Electrodo de nAg-TiO<sub>2</sub>/FTO, Electrolito Soporte KCl 0.5 M + CO<sub>2</sub> (g)  
 EIS\_2003, R(X(R(QR))),par, E<sub>CD</sub>: -0.3V vs. E<sub>REF</sub>, CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

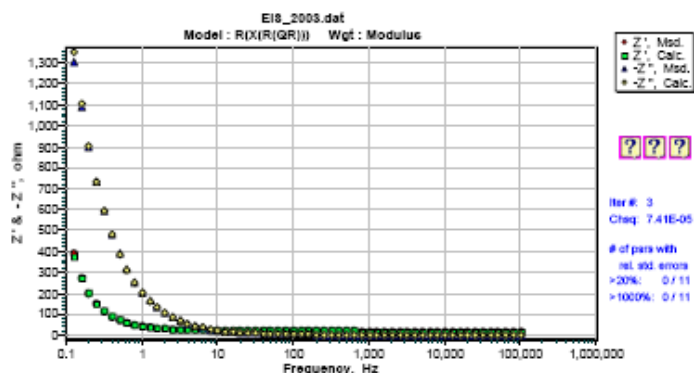
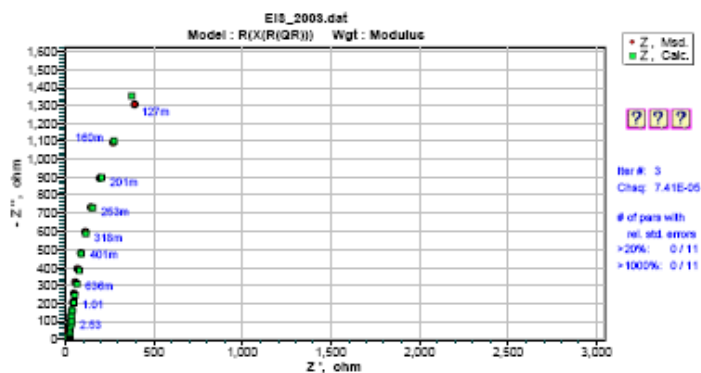
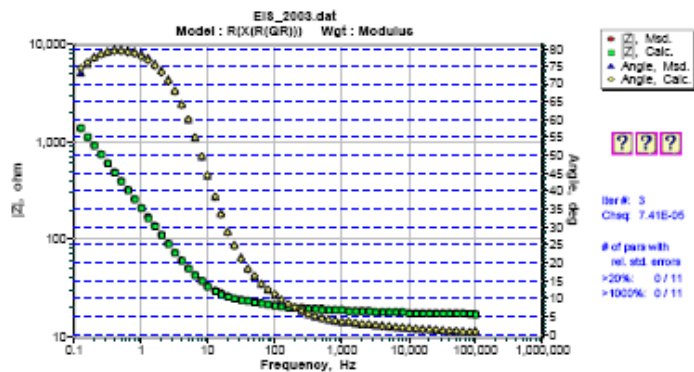
05/25/2006, 11:40:05 a.m.

...o\Escritorio\Ag-TiO2-new\CO2\EIS\_2003, R(X(R(QR))),par

1 - detect the sign of Zim  
 1 - modulus weighting factor  
 1.000 - sample area in square cm  
 R(X(R(QR)))  
 7.547e-05 3 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	16.91	16.96	0.2777
2	0	X-Rp	2.442E7	2.423E7	8.913
3	0	X-Cdl	1.074E8	1.006E8	8.009
4	0	X-n	0.885	0.8683	0.9309
5	0	X-Rs	6075	6033	10.15
6	0	X-L	0.0004863	0.0004822	18.61
7	0	X-Xw	5.469E-7	5.29E-7	21.18
8	0	R	13.94	14.59	12.82
9	0	Q-Yo	0.000386	0.0003762	13.13
10	0	Q-n	1	1	1.569
11	0	R	9044	9110	6.692

Measurement errors in Impedance data = - 0.8687 pct.



EIS\_2004, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : -0.4V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

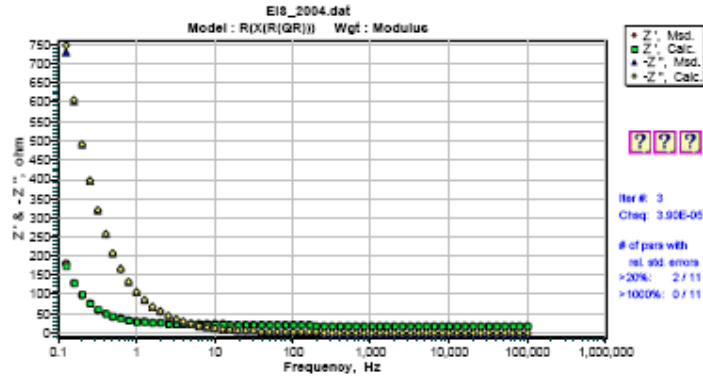
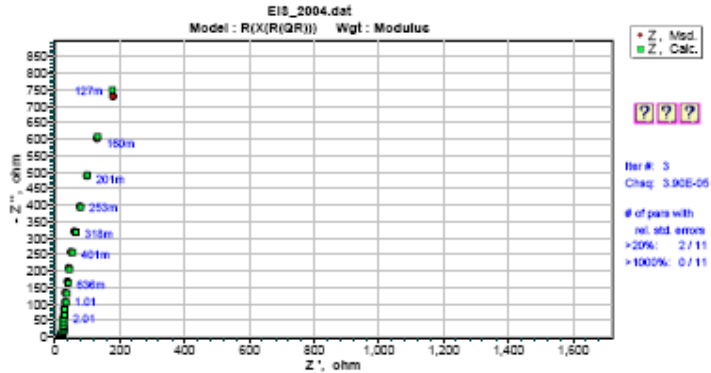
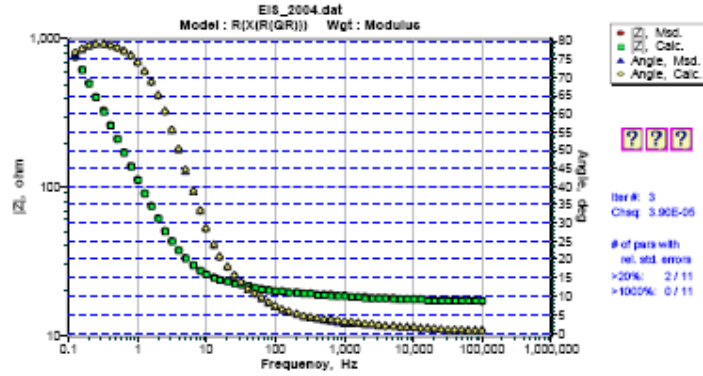
05/25/2006, 11:36:46 a.m.

...o\Escritorio\Ag-TiO2-new\CO2\EIS\_2004, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 2.466e-05 3 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	17.01	17.01	0.1432
2	0	X-Rp	2.351E7	2.341E7	5.506
3	0	X-Cdl	7.896E7	7.599E7	5.705
4	0	X-n	0.8987	0.9003	0.9337
5	0	X-Rs	5723	5335	5.791
6	0	X-L	0.0005292	0.0004989	19.3
7	0	X-Xw	7.068E-7	7.006E-7	19.93
8	0	R	13.58	13.07	8.756
9	0	Q-Yo	0.0007688	0.0007964	8.871
10	0	Q-n	1	0.9999	1.095
11	0	R	6868	6570	6.936

Measurement errors in impedance data = < 0.4966 pct.



EIS\_2005, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : -0.5V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

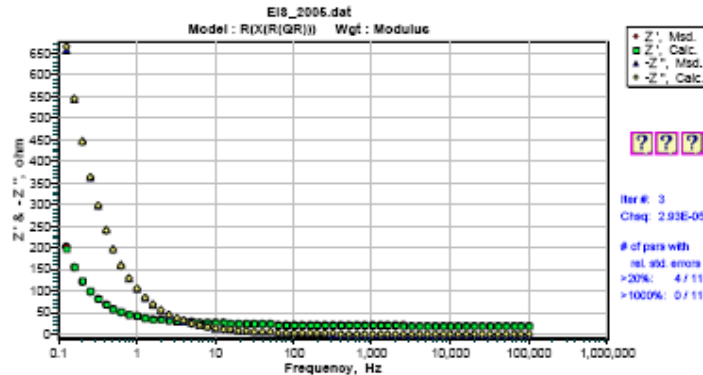
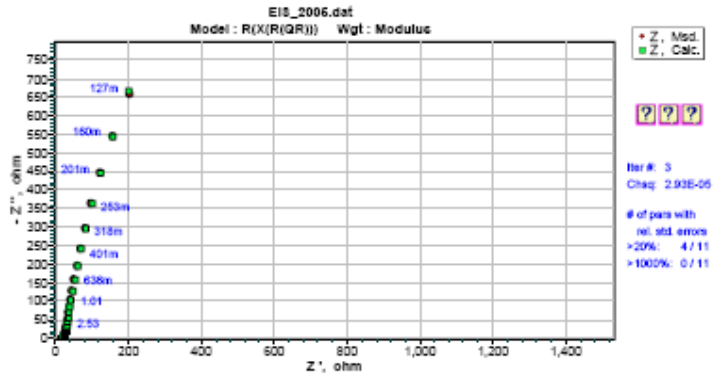
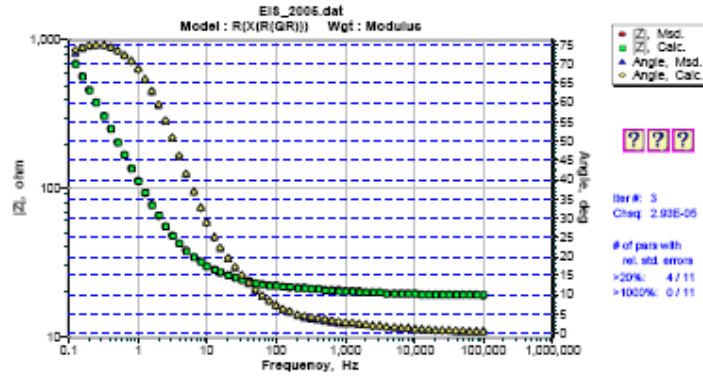
05/25/2006, 11:34:21 a.m.

...o\Escritorio\Ag-TiO2-new\CO2\EIS\_2005, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 2.829e-05 3 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	1	R	18.94	18.94	0
2	0	X-Rp	1.09E7	1.089E7	6.583
3	0	X-Cdl	4.516E7	4.516E7	6.073
4	0	X-n	0.8988	0.8988	0.1695
5	0	X-Rs	4.072E4	4.066E4	2.416
6	1	X-L	0.001864	0.001864	0
7	1	X-Xw	3.455E-7	3.455E-7	0
8	0	R	24.61	24.6	5.701
9	0	Q-Yo	0.0007997	0.0007997	3.011
10	0	Q-n	0.9268	0.9268	0.2984
11	1	R	5853	5853	0

Measurement errors in Impedance data = < 0.5318 pct.



EIS\_2006, R(X(R(QR))).par,  $E_{CD}$ : -0.6V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

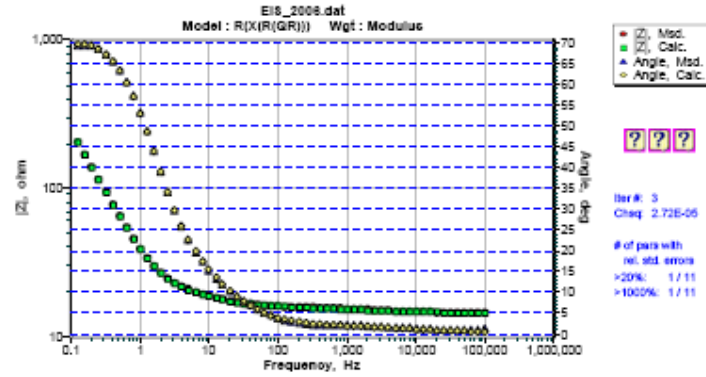
05/25/2006, 02:25:45 p.m.

...oi\Escritorio\Ag-TIO2-new\CO2\EIS\_2006, R(X(R(QR))).par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 2.492e-05    3   - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	14.44	14.4	0.1396
2	0	X-Rp	5.209E6	5.668E6	10.27
3	0	X-Cdl	5.047E-5	2.912E-5	9.054
4	0	X-n	0.8959	1	1.828
5	0	X-Rs	2.339E4	2.741E4	9.173
6	0	X-L	479.3	234.4	16.66
7	0	X-Xw	0.375	0.337	7.01
8	0	R	4.042	2.368	4.123
9	0	Q-Yo	0.0008902	0.003781	6.92
10	0	Q-n	0.9942	0.8099	0.9302
11	0	R	1598	2408	11.38

Measurement errors in Impedance data = - 0.4992 pct.

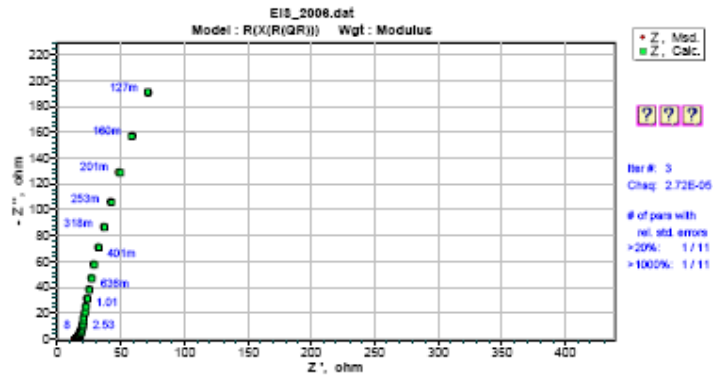


● Z'', Meas.  
■ Z'', Calc.  
▲ Angle, Meas.  
◆ Angle, Calc.

???

Iter #: 3  
ChiSq: 2.72E-06

# of pars with rel. std. errors  
>20%: 1 / 11  
>100%: 1 / 11

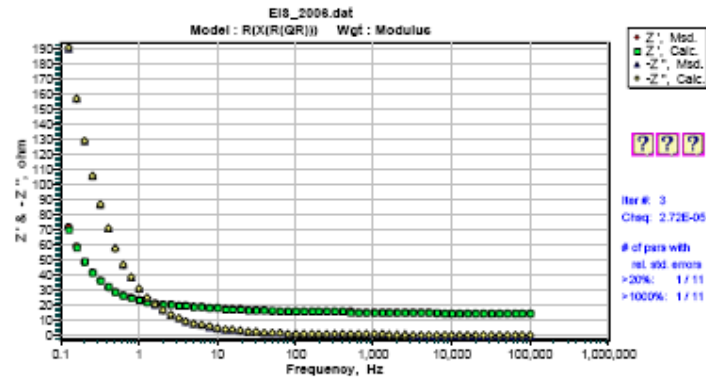


● Z', Meas.  
■ Z', Calc.  
▲ -Z'', Meas.  
◆ -Z'', Calc.

???

Iter #: 3  
ChiSq: 2.72E-06

# of pars with rel. std. errors  
>20%: 1 / 11  
>100%: 1 / 11



● |Z|, Meas.  
■ |Z|, Calc.  
▲ -Z'', Meas.  
◆ -Z'', Calc.

???

Iter #: 3  
ChiSq: 2.72E-06

# of pars with rel. std. errors  
>20%: 1 / 11  
>100%: 1 / 11

EIS\_2007, R(X(R(QR))).par,  $E_{CD}$ : -0.7V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

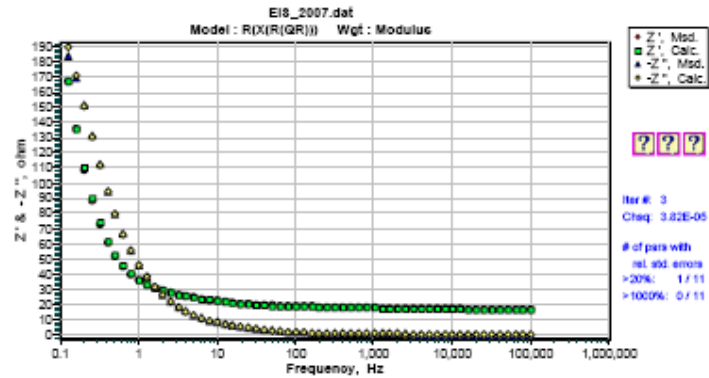
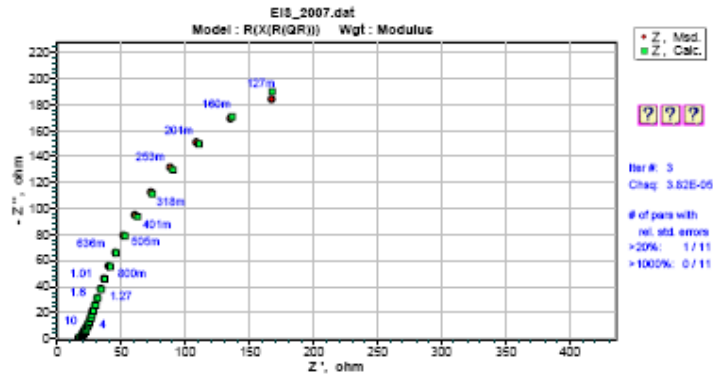
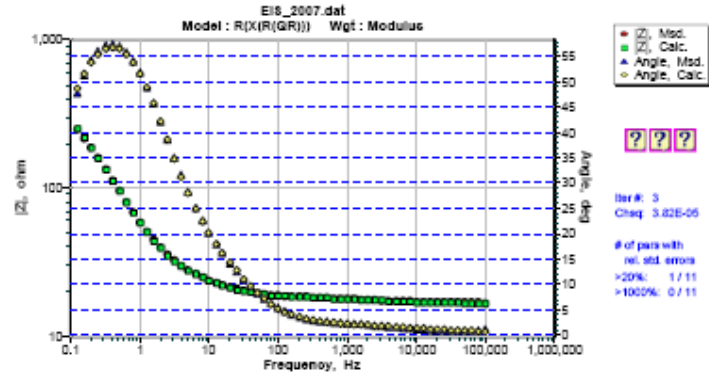
05/25/2006, 09:20:07 a.m.

...o\Escritorio\Ag-TiO2-new\CO2\EIS\_2007, R(X(R(QR))).par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 3.818e-05 3 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	16.52	16.47	0.2589
2	0	X-Rp	6.023E6	7.224E6	5.16
3	0	X-Cdl	5.635E-5	5.301E-5	5.795
4	0	X-n	0.8807	0.8541	1.199
5	0	X-Rs	2.014E4	2.009E4	5.905
6	0	X-L	260.3	290.7	17.41
7	0	X-Xw	0.4584	0.4794	3.832
8	0	R	3.364	3.695	12.57
9	0	Q-Yo	0.001409	0.0009814	38.18
10	0	Q-n	0.8622	0.9061	5.625
11	0	R	391.6	556.2	1.636

Measurement errors in Impedance data = < 0.6179 pct.



EIS\_2008, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : -0.8V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

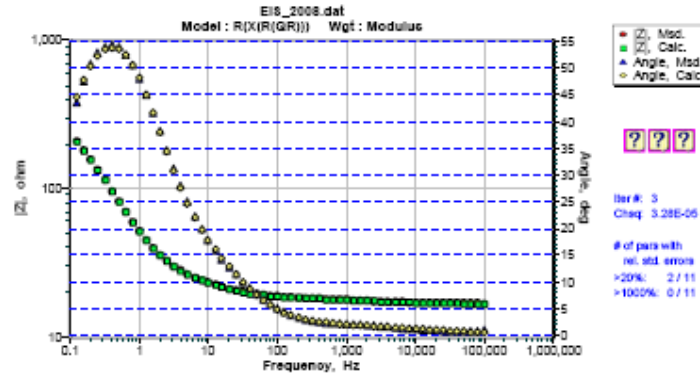
05/25/2006, 10:43:10 a.m.

...o\Escritorio\Ag-TIO2-new\CO2\EIS\_2008, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 2.050e-05 3 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	16.52	16.52	0.1531
2	0	X-Rp	6.025E6	6.369E6	7.157
3	0	X-Cdl	5.634E-5	5.681E-5	6.049
4	0	X-n	0.8807	0.8764	1.914
5	0	X-Rs	2.014E4	2.062E4	6.79
6	0	X-L	260.4	268.8	20.42
7	0	X-XW	0.4584	0.4564	6.978
8	0	R	3.364	3.33	12.26
9	0	Q-Yo	0.001409	0.001437	33.99
10	0	Q-n	0.8622	0.8575	5.253
11	0	R	391.6	406.6	1.463

Measurement errors in impedance data = - 0.4528 pct.

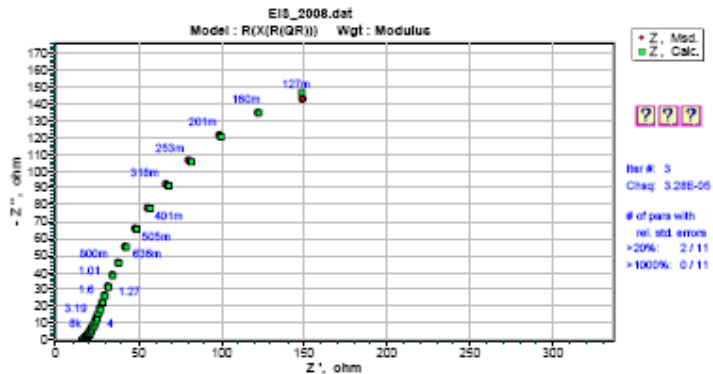


- Z'', Msd.
- Z'', Calc.
- Angle, Msd.
- Angle, Calc.

???

Iter #: 3  
ChiSq: 3.28E-06

# of pars with  
rel. std. errors  
>20%: 2 / 11  
>1000%: 0 / 11

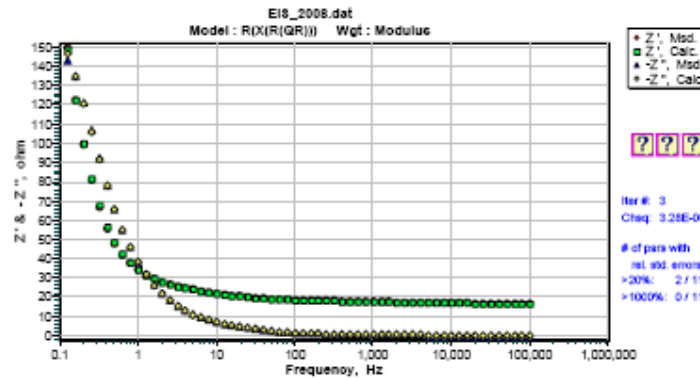


- Z', Msd.
- Z', Calc.

???

Iter #: 3  
ChiSq: 3.28E-06

# of pars with  
rel. std. errors  
>20%: 2 / 11  
>1000%: 0 / 11



- Z', Msd.
- Z', Calc.
- -Z'', Msd.
- -Z'', Calc.

???

Iter #: 3  
ChiSq: 3.28E-06

# of pars with  
rel. std. errors  
>20%: 2 / 11  
>1000%: 0 / 11

EIS\_2009, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : -0.9V vs.  $E_{REF}$ , CEQ :  $R(X(R(QR)))$

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

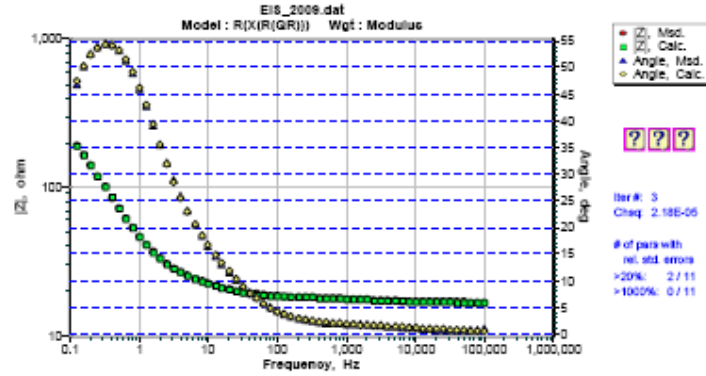
05/25/2006, 10:45:47 a.m.

...oiEscrtrlorioAg-TIO2-newICO2\EIS\_2009, R(X(R(QR))),par

- 1            - detect the sign of Z<sub>im</sub>
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 2.184e-05    3    - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	16.52	16.52	0.142
2	0	X-Rp	6.369E6	7.551E6	7.18
3	0	X-Cdl	5.681E-5	6.488E-5	6.062
4	0	X-n	0.8764	0.8877	2.083
5	0	X-Rs	2.062E4	2.543E4	6.07
6	0	X-L	268.8	272.2	21.46
7	0	X-Xw	0.4564	0.4139	7.41
8	0	R	3.33	2.955	10.91
9	0	Q-Yo	0.001437	0.001866	29.23
10	0	Q-n	0.8575	0.8551	4.714
11	0	R	406.6	398.1	1.52

Measurement errors in impedance data = < 0.4674 pct.

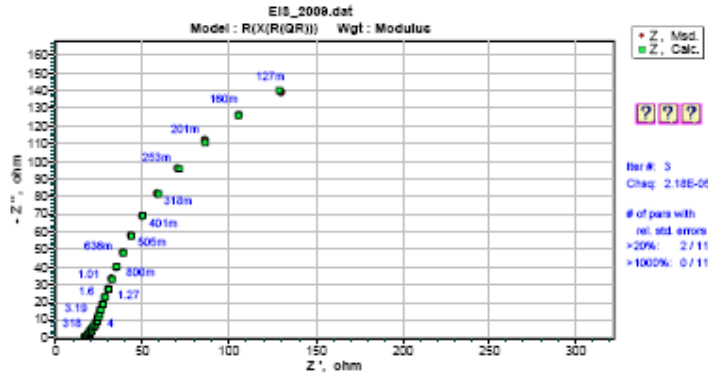


Legend:  
 ● Z, Mod.  
 ■ Z, Calc.  
 ▲ Angle, Mod.  
 ◇ Angle, Calc.

???

Iter #: 3  
 Chiq: 2.18E-05

# of pars with  
 rel. std. errors  
 >20%: 2 / 11  
 >100%: 0 / 11

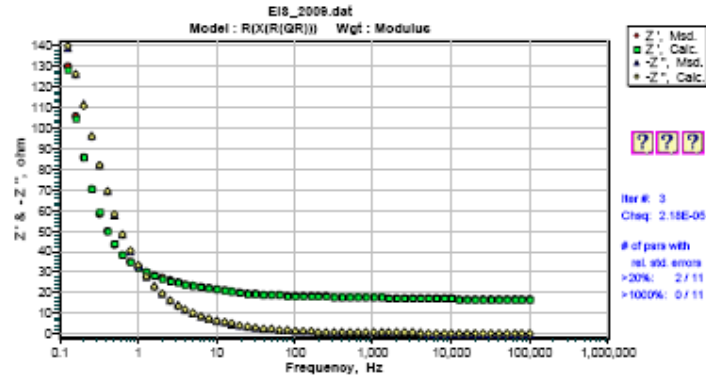


Legend:  
 ● Z'', Mod.  
 ■ Z'', Calc.

???

Iter #: 3  
 Chiq: 2.18E-05

# of pars with  
 rel. std. errors  
 >20%: 2 / 11  
 >100%: 0 / 11



Legend:  
 ● Z', Mod.  
 ■ Z', Calc.  
 ▲ -Z'', Mod.  
 ◇ -Z'', Calc.

???

Iter #: 3  
 Chiq: 2.18E-05

# of pars with  
 rel. std. errors  
 >20%: 2 / 11  
 >100%: 0 / 11



EIS\_2010, R(X(R(QR))),par,  $E_{CD}$ : -1.0V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

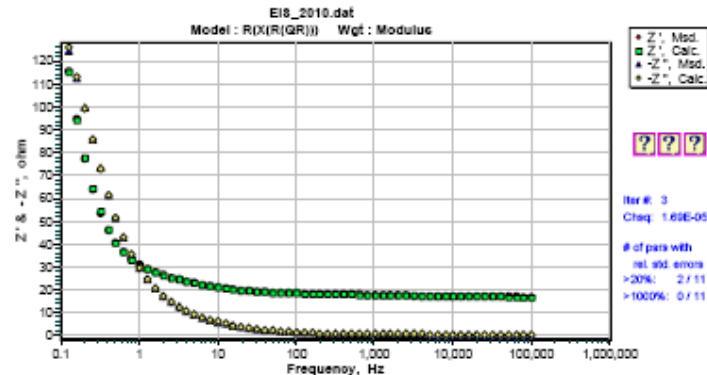
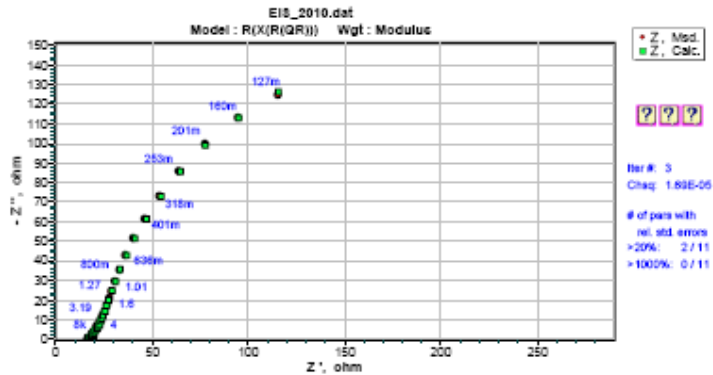
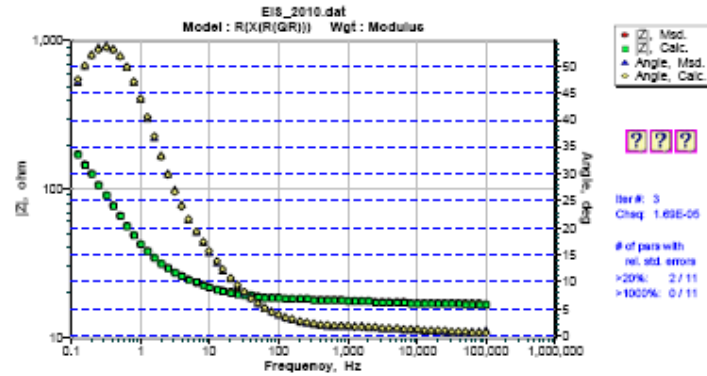
05/25/2006, 11:09:56 a.m.

...o\Escritorio\Ag-TIO2-new\CO2\EIS\_2010, R(X(R(QR))),par

- 1 - detect the sign of Zim
- 1 - modulus weighting factor
- 1.000 - sample area in square cm
- R(X(R(QR)))
- 1.691e-05 3 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	16.52	16.55	0.1119
2	0	X-Rp	7.551E6	4.147E6	6.707
3	0	X-Cdl	6.488E-5	8.106E-5	7.075
4	0	X-n	0.8677	0.909	2.688
5	0	X-Rs	2.543E4	3.075E4	5.884
6	0	X-L	272.2	218.2	23.47
7	0	X-Xw	0.4139	0.3357	7.932
8	0	R	2.955	2.528	8.872
9	0	Q-Yo	0.001866	0.002732	21.95
10	0	Q-n	0.8551	0.8292	3.69
11	0	R	396.1	367.4	1.914

Measurement errors in impedance data = - 0.4112 pct.



EIS\_2011, R(X(R(QR))).par,  $E_{CD}$ : -1.1V vs.  $E_{REF}$ , CEQ : R(X(R(QR)))

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

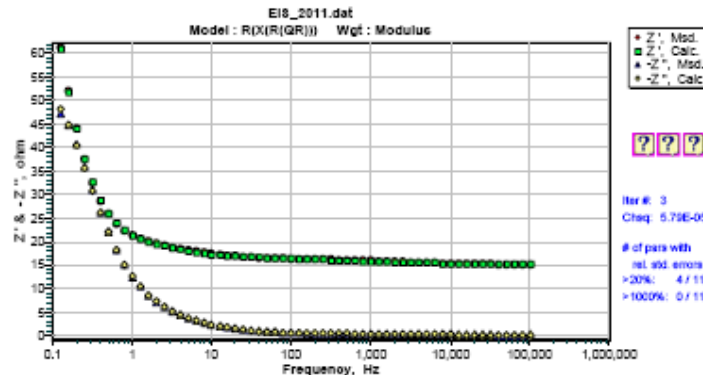
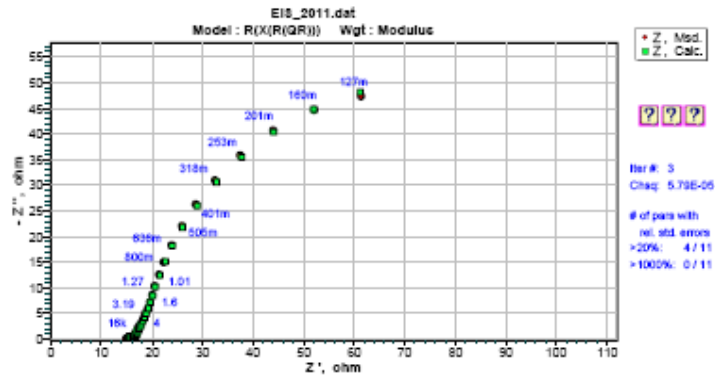
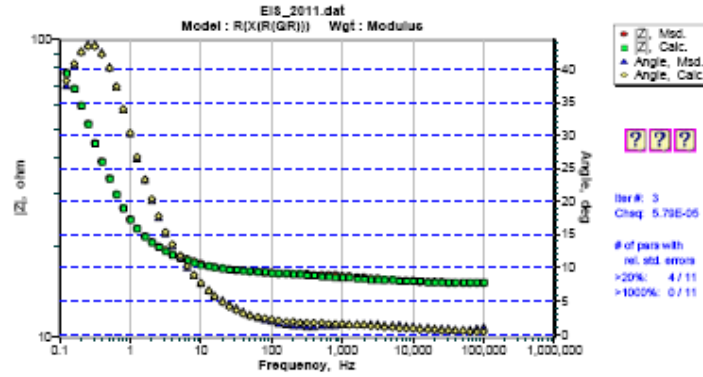
05/25/2006, 11:16:49 a.m.

...o\Escritorio\Ag-TiO2-new\CO2\EIS\_2011, R(X(R(QR))).par

1 - detect the sign of Zim  
 1 - modulus weighting factor  
 1.000 - sample area in square cm  
 R(X(R(QR)))  
 5.813e-05 3 - chi squared, # of Iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	16.52	15.14	0.2097
2	0	X-Rp	7.551E6	4.426E5	23.06
3	0	X-Cdl	6.488E-5	1.363E-5	25.83
4	0	X-n	0.8877	1	5.398
5	0	X-Rs	2.543E4	1.243E5	23.03
6	0	X-L	272.2	1045	39.27
7	0	X-Xw	0.4139	0.3478	16.51
8	0	R	2.955	2.059	10.24
9	0	Q-Yo	0.001866	0.009127	17.39
10	0	Q-n	0.8551	0.8391	2.949
11	0	R	398.1	132.3	4.366

Measurement errors in impedance data = < 0.7625 pct.



# EIS\_2012, R(QX).par, $E_{CD}$ : -1.2V vs. $E_{REF}$ , CEQ : $R(QX)$

EIS Data Analysis Results - ZSimpWin 3.21

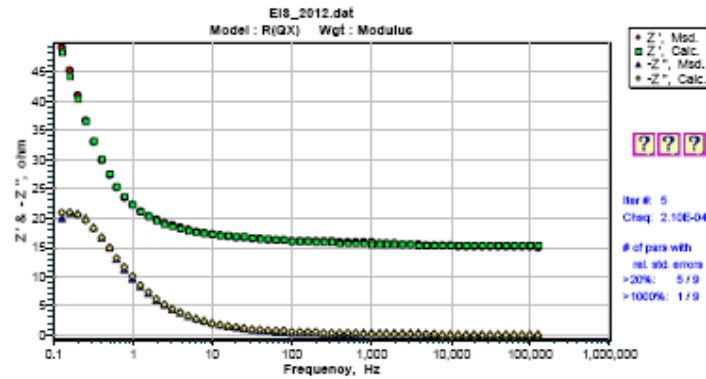
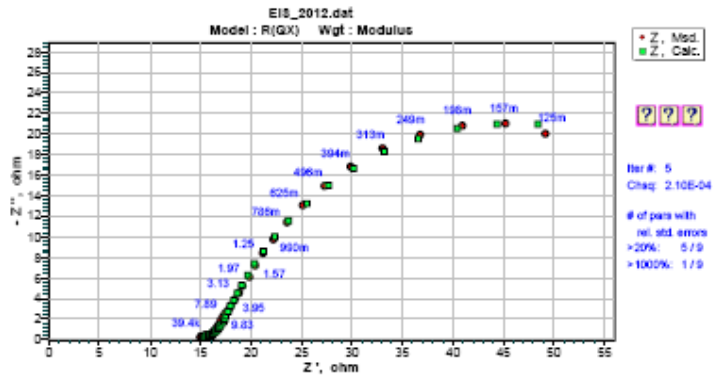
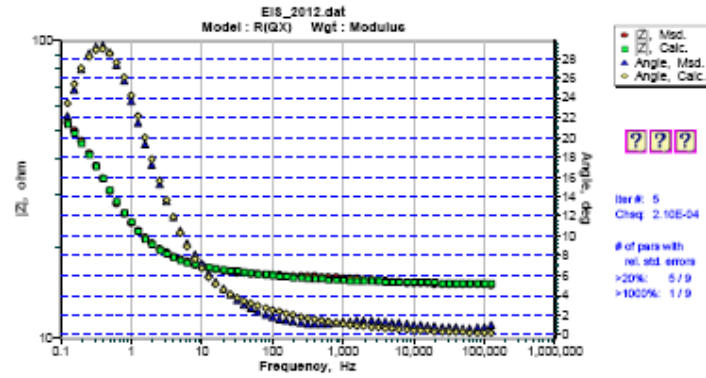
05/27/2006, 08:04:48 p.m.

...sortorio\EIS\_2012, R(QX).par

- 1            - detect the sign of Zim
- 1            - modulus weighting factor
- 1.000       - sample area in square cm
- R(QX)
- 3.232e-04    5    - chi squared, # of iters

Index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	15.35	15.35	0.4497
2	0	Q-Yo	0.00757	0.007563	24.73
3	0	Q-n	0.5907	0.5909	12.86
4	0	X-Rp	5.808	5.806	8.016
5	0	X-Cdl	0.01143	0.1144	10.1
6	0	X-n	0.9073	0.9072	3.248
7	1	X-Rs	1E4	1E4	0
8	1	X-L	10	10	0
9	1	X-XW	0.01	0.01	0

Measurement errors in Impedance data = - 1.796 pct.



## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Luisa Fernanda Cueto Gómez

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Tesis: ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LA INTERACCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL  $\text{CO}_2$  CON SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

### Biografía:

Datos Personales: Nacida en Torreón, Coah., México, el 20 de septiembre de 1972, hija de Juan José Cueto Mota y María Luisa Gómez Gánem.

Educación: Egresada del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Monterrey (I.T.E.S.M.), grados obtenidos: Licenciado en Ciencias Químicas en 1996, Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química en 1999.

Experiencia Profesional: Profesora de la Asignatura Ciencias de la Tierra en la Preparatoria del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (I.T.E.S.M.), Campus Eugenio Garza Sada, de agosto a diciembre de 1999. Profesora de Cátedra en el Departamento de Física del I.T.E.S.M., Campus Monterrey, de agosto a diciembre de 1999, de agosto de 2000 a mayo de 2001 y de enero de 2007 a la fecha. Profesora de Cátedra en el Departamento de Ingeniería Química del I.T.E.S.M. Campus Monterrey desde agosto de 2006 a la fecha y del Departamento de Química del I.T.E.S.M. desde enero de 2007 a la fecha.