

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“FOTOELECTROREDUCCIÓN DE CO₂ EN SOLUCIÓN ACUOSA
PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS OXIGENADOS DE
HIDROCARBUROS UTILIZANDO SEMICONDUCTORES TIPO P-N
(Cu₂O/ Bi₂Se₃-Se^o).”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA**

ELABORADA POR:

ALEJANDRO JUNIOR ARANDA AGUIRRE

ASESOR:

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA - PERÚ

2020

AGRADECIMIENTOS...

Destacar en primer lugar a mi familia que con su sacrificio no hubiera podido terminar mi trabajo dentro de la universidad, a mi asesor el Dr. Hugo Alarcón que me apoyo en todo para que terminara mi trabajo de tesis y los viajes de estadía a Brasil, a la Dra. María Valnice Boldrin Zanoni que con su apoyo pude avanzar la segunda etapa de mi tesis en Brasil, a la Dra. Juliana Ferreiro de Brito que fue de gran apoyo en mi estadía en Brasil, explicándome bastantes cosas en el transcurso de mi estadía, al laboratorio de electroquímica aplicada que esta a cargo del Dr. Adolfo la Rosa por su ayuda con las mediciones de espectroscopia de dispersión Raman ,a una señorita muy especial con la cual paso gratos momentos de mi vida , a mi amigos del grupo de investigación al cual pertenezco (GISMA), con los cuales compartí varios pasajes de mi trabajo de investigación, a mis amigos químicos de otros grupos de investigación que fueron parte del proceso de síntesis de mi trabajo de Tesis.

Finalizando y no por eso menos importante al FONDECYT por su apoyo en el proyecto 208-2015 UNI-FONDECYT-MINEDU el cual financio todo el trabajo plasmado en las siguientes líneas, puedo agradecer a más personas, pero el papel es corto y el trabajo es arduo, gracias a todos.

INDICE.

1. Marco Teórico.....	12
1.1. Semiconductores.....	12
1.1.1. Estadística de Fermi-Dirac (Nivel de Fermi) ^{2,3,4}	12
1.1.2. Potencial electroquímico, químico y escala de Energía.....	13
1.1.3. Equilibrio Electroquímico y Transferencia de electrones entre dos fases.....	16
1.1.4. Estructura Energética de sólidos.....	16
1.1.4.1. Primera zona de Brillouin:	17
1.1.5. Semiconductores Intrínseco y Extrínseco.....	17
1.1.6. Estados superficiales y superficie de una fase cristalina.....	19
1.1.7. Cupla Redox en soluciones electrolíticas.....	20
1.1.8. Capa de solvatación en la cupla Redox.....	21
1.1.9. Diagrama Energético electrónico de un electrolito REDOX.....	23
1.2. Unión (Unión) Sólido-Solución electrolítica.....	24
1.2.1. La interfase.....	24
1.2.2. Curvas Corriente – Potencial (Voltaje).....	29
1.3. Relación entre las curvas Corriente - Potencial y los Diagramas energéticos- Electrónicos.....	30
1.3.1. Electrodo semiconductor sin presencia de estados superficiales.....	31
1.3.2. Electrodo semiconductor con presencia de estados superficiales.....	34
1.3.3. Curvas Corriente - Potencial bajo acción de la luz.....	34
1.3.4. Niveles de Fermi en No-Equilibrio: Los Cuasi-Niveles.....	36
1.3.5. Interacción de la luz sobre una interfase semiconductor - solución electrolítica. 37	
1.3.5.1. Estados Superficiales (Ausencia).....	38
1.3.5.2. Estados superficiales (Presencia).....	39
2. ESTADO DEL ARTE.....	42
2.2. Síntesis de Películas Delgadas.....	42
2.3. Seleniuro de Bismuto (Bi ₂ Se ₃).....	42
2.4. Óxido Cuproso.....	43
2.5. Productos a partir de la reducción de CO ₂	44
2.5.1. Fotocatálisis.....	46
2.5.2. Electrocatalisis.....	47
2.5.3. Fotoelectrocatalisis.....	49
3. OBJETIVOS GENERALES.....	52

4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	53
5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	54
6. HIPÓTESIS	55
7. JUSTIFICACIÓN	55
7.1. Social.....	55
7.2. Técnica.....	55
8. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS (RESULTADOS Y DISCUSIONES.)	63
8.1. Materiales, reactivos y Equipos.....	64
8.2. Síntesis de películas de Cu ⁰	66
8.3. Síntesis de películas de Bi ₂ Se ₃	66
8.3.1. Voltamperometría Cíclica (VC).....	67
8.3.2. Espectroscopia Raman.....	68
8.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	70
8.3.4. Difracción de Rayos X (DRX).....	71
8.3.5. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	72
8.4. Síntesis de películas de Cu ⁰ /Bi ₂ Se ₃	74
8.4.1. FE-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo).....	75
8.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	76
8.5. Síntesis de películas de semillas de Cu ₂ O.....	77
8.5.1. Síntesis en medio Básico.	77
8.5.1.1. Manitol.	78
8.5.1.1.1. Voltamperometría Cíclica (VC).....	80
8.5.1.1.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	80
8.5.1.1.3. Espectroscopia Uv-Vis acoplado con Reflectancia Difusa.	81
8.6. Síntesis de películas de semillas de Cu ₂ O sobre películas de Cu ⁰ /Bi ₂ Se ₃	82
8.6.1. FE-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido con Efecto de Campo).	82
8.6.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	83
8.7. Crecimiento de películas de Cu ₂ O mediante Baño Químico.	84
8.7.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	85
8.7.2. Espectroscopia Raman.....	86
8.7.3. SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)	86
8.7.4. EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X).....	87
8.7.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	88
8.7.6. Espectroscopia Uv-Vis acoplado con Reflectancia Difusa.	89
8.8. Crecimiento de películas de Cu ₂ O mediante Baño Químico sobre películas de Cu ⁰ /Bi ₂ Se ₃ /Cu ₂ O(semillas).	90
8.8.1. FE-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo).....	90

8.8.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	91
9. ENSAYOS DE REDUCCIÓN DE CO ₂ (RESULTADOS Y DISCUSIONES.)	93
9.1. Evaluación fotoelectrocatalítica en la reducción de CO ₂	94
9.1.1. Fotocorriente de las Muestras.	94
9.1.2. Evaluación de los productos obtenidos en la fotoelectroreducción de CO ₂	96
9.2. Mediciones con Cromatografía de Gases (GC).	97
9.2.1. Evaluación del Potencial Aplicado.	99
9.2.2. Evaluación del pH inicial de la solución.	102
9.2.3. Evaluación del Tipo de electrolito de soporte.....	104
9.2.4. Comparación de Fotocatálisis, Electrocatalisis, Fotoelectrocatalisis.	106
9.2.5. Espectroscopia Uv.....	107
9.3. Mediciones de Cromatografía Liquida de Alta Eficiencia (HPLC).....	108
9.4. Difracción de Rayos X.	112
9.5. Espectroscopia de Impedancia y Mott- Schottky.....	114
10. CONCLUSIONES	117
11. REFERENCIAS.....	118
12. ANEXO	129

ÍNDICE DE FIGURAS.

Fig. 1. El potencial externo Ψ_s , de la disolución es el trabajo realizado para transportar una unidad de carga, desde el infinito hasta un punto ¹⁴	14
Fig. 2. Los 3 tipos de potencial que se encuentran en fases cargadas o no cargadas. ¹⁰	15
Fig. 3. Diagrama de energía electrónica de una fase conductora ^{10,13,15}	15
Fig. 4. Primera zona de Brillouin de una red FCC(Cubica centrada en las caras). ¹⁹	17
Fig. 5. Diagrama de bandas del cobre a diferentes planos cristalinos ²⁰	17
Fig. 6. Diagrama de energía electrónica de una fase semiconductor. ^{11,25}	19
Fig. 7. Energía electrónica del sistema redox ^{4,11}	21
Fig. 8. Evolución de la capa de solvatación en la cupla redox. ¹⁰	22
Fig. 9. Energía de un sistema redox con sus estados oxidados y reducidos, donde L_{red} y L_{ox} son las energías de reorganización ^{10,11}	23
Fig. 10. Diagrama energético-electrónico de la cupla redox ^{22,10,11,12}	24
Fig. 11. Diagrama energético-electrónico de la cupla redox ³⁰	26
Fig. 12. Diagrama energético-electrónico del contacto semiconductor tipo “n” – Solución electrolítica. ³⁰	28
Fig. 13. Diagrama energético-electrónico implicado ⁴	29
Fig. 14. Escala de energía y Potencial ¹⁶	31
Fig. 15. Diagramas energéticos electrónicos en cada parte de una gráfica Corriente - Potencial en oscuridad ^{33,11,34}	33
Fig. 16. Transiciones electrónicas en un semiconductor (a) directa y (b) indirecta ³⁷	35
Fig. 17. Desdoblamiento del nivel de fermi para la formación de los cuasi-niveles de fermi del electrón y el hueco al incidir luz en semiconductores tipo n y p. ¹⁰	36
Fig. 18. Diagramas energéticos electrónicos en cada parte de una gráfica Intensidad Potencial con presencia de luz (líneas rojas punteadas) y en oscuridad (línea negra). ^{11,34}	39
Fig. 19. Diagramas energéticos electrónicos en cada parte de una gráfica Intensidad Potencial con presencia de luz y estados superficiales(líneas rojas punteadas) y en oscuridad (línea negra). ^{10,11,34}	41
Fig. 20. Estructura cristalina del Cu_2O . ^[59]	44
Fig. 21. Caminos de producción de materiales a partir de las reacciones catalíticas, fotocatalíticas y electroquímicas del CO_2 . ^[64]	45
Fig. 22. Distribución de productos y corriente total en función al potencial aplicado vs.	

<i>RHE, en la reducción electroquímica de CO₂ en electrodo de cobre con una solución de 0.1M de KHCO₃ (pH 6.8).</i> ^[76]	48
Fig. 23. <i>Mecanismo de formación de metanol en electrodos de Cu₂O.</i> ^[65]	49
Fig. 24. <i>Esquema de la fotocatalisis realizada para fotoreducción de CO₂ a hidrocarburos y sus derivados oxigenados.</i> ^[95]	57
Fig. 25. <i>Diagrama de energía libre calculado a diferentes potenciales sobre el electrodo de cobre para obtener los caminos de formación de H₂, HCOOH, CO y CH₄.</i> ^[75]	58
Fig. 26. <i>Mecanismo propuesto para la formación de derivados oxigenados de hidrocarburos mediante la reducción fotoelectroquímica de CO₂ sobre electrodos de Cu₂O/Cu.</i> ⁶²	59
Fig. 27. <i>Proceso de fotoreducción de un semiconductor tipo p (a), posición de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores vs. electrodo normal de hidrogeno (NHE) junto a los potenciales termodinámicos de la reducción de CO₂ para formar diferentes productos (b).</i> ^[104]	60
Fig. 28. <i>Esquema de los diferentes semiconductores heteroestructurados (a)Tipo I, (b)Tipo II, (c)tipo III y (d) Heterojunción p-n.</i> ^[95]	61
Fig. 29. <i>Mecanismos propuestos para la fotoreducción de CO₂.</i> ^[105]	62
Fig. 30. <i>Películas de Cu⁰ electrodepositadas sobre vidrio FTO.</i>	66
Fig. 31. <i>Voltametría Cíclica de la electrodeposición de Bi₂Se₃ a 100 mV/s.</i>	67
Fig. 32. <i>Espectroscopía Raman de muestras de Bi₂Se₃ electrodepositadas a diferentes potenciales de -0.1V a -0.6V.</i>	68
Fig. 33. <i>Modos vibracionales activos en la espectroscopía Raman E_{g(l)}(E_g¹), E_{g(h)}(E_g²), A_{1g(l)}(A_{1g}¹), A_{1g(h)}(A_{1g}²), siendo el Bismuto las esferas moradas y el selenio las esferas amarillas.</i> ^[111]	69
Fig. 34. <i>Microscopía Electrónica de Barrido de la película de Bi₂Se₃ electrodepositadas a -0.25 V.</i>	70
Fig. 35. <i>Distribución de Diámetros de las partículas de Bi₂Se₃ electrodepositadas sobre Vidrio FTO a -0.25 V.</i>	70
Fig. 36. <i>Difractograma de Rayos X de la película de Bi₂Se₃ electrodepositadas a -0.25 V.</i>	71
Fig. 37. <i>Espectroscopia Raman en la electrodeposición de Bi₂Se₃ a -0.25V y después de calcinar a 450°C.</i>	72
Fig. 38. <i>Espectroscopia EDS de las muestras electrodepositadas de Bi₂Se₃.</i>	72

Fig. 39. <i>Relación atómica de Bi y Se en las muestras en función al potencial de electrodeposición.</i>	73
Fig. 40. <i>Porcentaje atómico de Bi y Se de películas crecidas en función al potencial de electrodeposición.</i> ^[55]	74
Fig. 41. <i>Película de Bi₂Se₃ electrodepositadas sobre las películas de Cu⁰.</i>	75
Fig. 42. <i>Microscopía electrónica de Barrido de las películas de Cu⁰/Bi₂Se₃.</i>	76
Fig. 43. <i>Distribución de Diámetros de las partículas de Bi₂Se₃ electrodepositadas a -0.1 V sobre película de Cu⁰.</i>	76
Fig. 44. <i>Difractograma de Rayos X de la película de Bi₂Se₃ electrodepositadas a -0.1 V sobre una película de Cu⁰.</i>	77
Fig. 45. <i>Estructura del manitol utilizado en la Electrosíntesis de Cu₂O.</i>	77
Fig. 46. <i>Diagrama pCu vs. pH de soluciones que contienen Manitol a diferentes concentraciones 0.15 M (3), 0.1M (2) y 0.025 M (1) manteniendo constante la concentración de Cobre 0.05 M.</i> ^[118]	79
Fig. 47. <i>Distribución de los complejos de Cobre en función del pH a diferentes concentraciones de Manitol 0.1 M (a) y 0.15 M (b) utilizando CuSO₄ 0.05M.</i> ¹¹⁸	79
Fig. 48. <i>Voltagramas Cíclicos de la electrodeposición de Cu₂O en el vidrio FTO a 100mV/s, a 55°C y pH 12.4.</i>	80
Fig. 49. <i>Espectroscopia Infrarroja de la película semilla de Cu₂O.</i>	80
Fig. 50. <i>Gráfica de Tauc de la película de Cu₂O(semillas).</i>	81
Fig. 51. <i>Microscopía electrónica de Barrido de las películas de Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O (semillas).</i>	83
Fig. 52. <i>Distribución de Diámetros de las partículas de Cu₂O electrodepositadas a -0.45 V sobre película de Cu⁰/Bi₂Se₃.</i>	83
Fig. 53. <i>Difractograma de Rayos X de la película de Cu₂O electrodepositadas a -0.45 V sobre una película de Cu⁰/Bi₂Se₃.</i>	84
Fig. 54. <i>Espectroscopia Infrarroja de la película crecidas de Cu₂O.</i>	85
Fig. 55. <i>Espectroscopia Raman de la película crecida y las semillas (utilizando manitol) de Cu₂O.</i>	86
Fig. 56. <i>Microscopía Electrónica de Barrido de la película de Cu₂O sintetizada mediante Baño Químico.</i>	86
Fig. 57. <i>Distribución de Diámetros de las partículas finales de Cu₂O sintetizadas mediante Baño Químico.</i>	87

Fig. 58. Espectroscopia EDS de las muestras con crecimiento de Cu_2O	87
Fig. 59. Difractograma de rayos X de la película crecida de Cu_2O	88
Fig. 60. Tauc Plot de la película de Cu_2O crecidas mediante Baño Químico sobre una película de semillas de Cu_2O	89
Fig. 61. Película de Cu_2O sintetizadas por baño químico sobre la película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$	90
Fig. 62. Microscopía electrónica de Barrido de las películas de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (crecidas) a diferente magnificación de la imagen.	91
Fig. 63. Distribución de Diámetros de las partículas de Cu_2O sintetizadas mediante Baño Químico sobre película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (semillas).	91
Fig. 64. Difractograma de Rayos X de la película de Cu_2O sintetizadas mediante Baño Químico sobre una película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$	92
Fig. 65. Voltametría Lineal de las películas de Cu_2O (a) semillas y (b) crecidas sin contener Bi_2Se_3	94
Fig. 66. Voltametría Lineal de las muestras sin luz, con luz y con saturación de CO_2 de las muestras que contenían Bi_2Se_3 a diferentes potenciales de electrodeposición (a) -0.1V , (b) -0.2V , (c) -0.3V y (d) -0.4V	95
Fig. 67. Adsorción de CO_2 en la superficie de Cu_2O	96
Fig. 68. Esquema del reactor utilizado para la fotoelectroreducción de CO_2	97
Fig. 69. Reactor empleado en la fotoelectroreducción de CO_2	97
Fig. 70. Cromatografía Gaseosa de la muestra patrón que contenía acetona, metanol, etanol.....	98
Fig. 71. Gráfica de producción de metanol en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.....	99
Fig. 72. Gráfica de producción de etanol en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.....	99
Fig. 73. Gráfica de producción de acetona en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.....	100
Fig. 74. Gráfica de productos obtenidos en los 2 diferentes películas, en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.	100
Fig. 75. Gráfica de producción de metanol en función al pH de la solución en la celda fotoelectroquímica.	102
Fig. 76. Gráfica de producción de etanol en función al pH de la solución en la celda	

<i>fotoelectroquímica.</i>	102
Fig. 77. <i>Gráfica de producción de acetona en función al pH de la solución en la celda fotoelectroquímica.</i>	103
Fig. 78. <i>Gráfica de productos obtenidos en función al pH utilizado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.</i>	103
Fig. 79. <i>Gráfica de producción de metanol en función al tiempo y el tipo de electrolito de la solución en la celda fotoelectroquímica.</i>	104
Fig. 80. <i>Gráfica de producción de etanol(a) y acetona(b) en función al tiempo y el tipo de electrolito de la solución en la celda fotoelectroquímica.</i>	105
Fig. 81. <i>Gráfica de producción de metanol en función al método utilizado para la producción de metanol en una celda fotoelectroquímica.</i>	106
Fig. 82. <i>Mecanismo de fotogeneración de los pares electrón-hueco en el sistema Bi₂Se₃-Cu₂O basado en un esquema de heterojunción Tipo 2 y su posterior uso en la fotoelectroreducción de CO₂.</i>	107
Fig. 83. <i>Espectros Uv de las muestras después de la reducción de CO₂ obtenidos a diferentes electrolitos Na₂SO₄(a), NaHCO₃ (b), NaHCO₃/Na₂CO₃(c).</i>	108
Fig. 84. <i>Curvas de calibración de las muestras de acetaldehído, acetona y formaldehído determinados por HPLC.</i>	109
Fig. 85. <i>Mecanismo de reacción del proceso de derivatización con 2,4-DNPH a compuestos carbonílicos.</i>	111
Fig. 86. <i>Gráfica de producción de Formaldehído, acetaldehído y acetona en función al tiempo y en comparación de producto obtenido en la celda fotoelectroquímica.</i>	112
Fig. 87. <i>Difractogramas de Rayos X de las películas de la película después de la fotoelectroreducción de CO₂ en sulfato de sodio (a) y en el Buffer de Carbonato (b).</i>	112
Fig. 88. <i>Gráficas de Mott – Schottky de las muestras realizadas a todo el procedimiento de síntesis de las películas (a) Cu⁰/Bi₂Se₃, (b) Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O(semillas) y (c) Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O (crecidas).</i>	115
Fig. 89. <i>Gráficas de Nyquist de las películas finales a diferentes potenciales de electrodeposición de Bi₂Se₃, utilizando un rango de 100 kHz a 10 mHz de frecuencia.</i>	116

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. <i>Trabajos realizados para producción de metanol a partir de CO₂.</i>	51
Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de películas de Cu ^o , Cu ₂ O y Bi ₂ Se ₃ , la fotoelectroreducción de CO ₂ en medio acuoso y el estudio de los compuestos producidos.	64
Tabla 3. Materiales utilizados en la síntesis de películas de Cu ^o , Cu ₂ O y Bi ₂ Se ₃	65
Tabla 4. Equipos utilizados en la Caracterización de películas de Cu ^o , Cu ₂ O, y Bi ₂ Se ₃	65
Tabla 5. Porcentaje en masa de Bismuto y Selenio en las muestras de Bi ₂ Se ₃ a diferentes potenciales.	73
Tabla 6. Porcentaje atómico de Bismuto y Selenio en las muestras de Bi ₂ Se ₃ a diferentes potenciales.	73
Tabla 7. Porcentaje atómico de Cobre (Cu) y Oxígeno(O) en las muestras con crecimiento de Cu ₂ O obtenidas mediante EDS.	88
Tabla 8. Tiempo de retención y curva de calibración de los compuestos analizados mediante Cromatografía Gaseosa.	98
Tabla 9. Tiempo de retención y curva de calibración de los compuestos analizados mediante Cromatografía Gaseosa.	110
Tabla 10. Número de portadores de carga y Potencial de Banda plana.	115

RESUMEN

El trabajo de investigación está dividido en 9 capítulos, los primeros capítulos (1 y 2) describen los conceptos previos de los semiconductores, la interacción con una solución electrolítica, el efecto de la luz sobre ellos y la importancia en su uso para la reducción de CO_2 en solución acuosa, usando una celda electrolítica bajo la acción de una fuente de luz UV – Vis. Los capítulos del 3 al 7 muestran los objetivos de este trabajo a partir del problema planteado, la justificación técnica y social del uso de electrodos semiconductores tipo p (Cu_2O) y tipo n (Bi_2Se_3) los cuales absorben gran parte del espectro solar, promoviendo la conducción eléctrica en sus estructuras, y que añadiendo el efecto del campo eléctrico (potencial de reducción) mejoran la eficiencia de la celda electrolítica.

En el capítulo 8 se presenta la parte experimental del proceso de investigación, iniciando con el método de síntesis de las películas de Bi_2Se_3 mediante Cronoamperometría, en un rango de potenciales reductores. Estas películas se caracterizaron mediante espectroscopia Raman (tres picos principales en la región de $50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), espectroscopia de energía dispersa de rayos X (relación de porcentaje de bismuto y selenio), difracción de rayos X (DRX) (planos cristalinos), microscopia electrónica de barrido (tamaño promedio de la partícula de $233 \pm 31\text{ nm}$). Luego se sintetizó películas de Cu_2O mediante electrodeposición utilizando una solución de pH básico. Encontrándose que en este medio y utilizando como ligando al manitol la película de Cu_2O es más estable. Estas películas se caracterizaron mediante espectroscopia Raman (obteniendo los picos característicos a 140 cm^{-1} , 209 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 627 cm^{-1}), espectroscopía infrarroja (región cercana a 600 cm^{-1}), difracción de rayos X obteniendo una estructura tipo cuprita. Se realizó el crecimiento de la película de Cu_2O mediante baño químico obteniéndose partículas piramidales de tamaño promedio de $948 \pm 35\text{ nm}$. Los análisis de los productos obtenidos (cap. 9) a partir de las reacciones del CO_2 sobre el fotocatalizador se realizaron mediante el uso de HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia) y GC (Cromatografía de Gases), estos productos son derivados oxigenados de hidrocarburos (CH_3OH , HCOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3COCH_3 , CH_3COH) los cuales dependen del potencial aplicado en la celda, el electrolito de soporte, el tipo de electrodo utilizado, así como el pH de la solución utilizada.

Por último el capítulo 10, donde se presentan las conclusiones del trabajo de investigación.

1. Marco Teórico.

1.1. Semiconductores.

La definición de un semiconductor indica que es un material con conductividad mayor a un material aislante, pero menor que un metal (material conductor) a temperatura ambiente, es una definición relacionada a los primeros años de estudio de estos materiales. Lo que realmente distingue a los semiconductores de los metales es la dependencia de la temperatura con la conductividad, mientras que los metales y semimetales aumentan su conductividad disminuyendo la temperatura, en caso de los semiconductores es al contrario, estos se vuelven aislantes a bajas temperaturas. Estas diferencias están ligadas fuertemente a una región energética prohibida llamada “Band Gap” o energía de banda prohibida¹.

1.1.1. Estadística de Fermi-Dirac (Nivel de Fermi)^{2,3,4}

Un semiconductor es un sistema con electrones agrupados en orbitales dentro de 2 bandas energéticas separadas por una región prohibida, la banda inferior es la de valencia y la superior es la banda de conducción. En un semiconductor puro a 0 K todo los orbitales de valencia están ocupados y todos lo orbitales de conducción están vacíos, comportándose como un aislante².

Todo sistema está constituido por átomos, en los cuales hay electrones que ocupan niveles cuantizados de energía. La distribución de estos niveles de energía accesibles a los electrones depende de:

- La naturaleza de la fase.
- Las especies consideradas.

Los estados cuánticos ocupados por los electrones cumplen las reglas de la termodinámica estadística, es decir los electrones siguen la estadística de Fermi-Dirac⁴:

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{((E-E_f)/kT)}}$$

Siendo:

f_n , la probabilidad para que un nivel de energía (E) sea ocupado por un electrón.

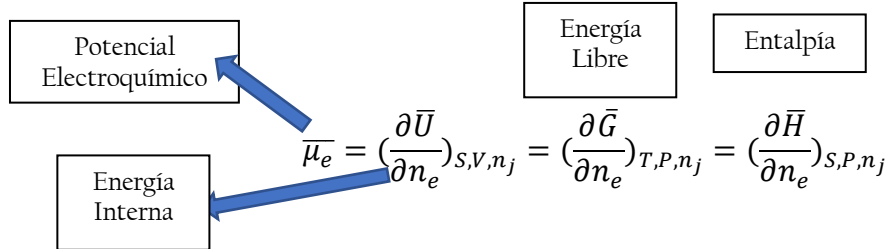
E_f , la energía de Fermi.

k y T , es la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta respectivamente.

La energía de Fermi corresponde a la probabilidad de ocupar el 50 %, es decir que hay los

mismos niveles de energía superior a E_f ocupados por un electrón que de niveles vacíos de energías inferiores.

La energía de Fermi es idéntica al potencial Electroquímico del electrón^{5, 67}:



Siendo la relación de la energía libre electroquímica con su contribución eléctrica (G_e)⁸:

$$\bar{G} = G + G_e$$

Esta energía libre eléctrica es la resultante de la sumatoria de todas las energías parciales de los constituyentes “i” y todas las fases presentes “α”:

$$G_e = \sum_i \sum_{\alpha} G_{i,\alpha}$$

Cada energía parcial es el producto de su carga (de cada constituyente) “ Q_i ” con el potencial eléctrico “ φ_{α} ” de la fase interna considerada⁹:

$$G_{i,\alpha} = Q_i \cdot \varphi_{\alpha}$$

En el caso del electrón:

$$G_{e,\alpha} = Q_e \cdot \varphi_{\alpha} = n_e \cdot F \cdot \varphi_{\alpha}$$

1.1.2. Potencial electroquímico, químico y escala de Energía.

En termodinámica, la escala convencional de energía se basa en el supuesto que todos los átomos en la forma estable en el estado estándar están a un nivel de energía cero, lo cual es el nivel de referencia termodinámico de la energía para sustancias químicas¹⁰.

De acuerdo a la convención física, el nivel del vacío es definido como la energía de un electrón en el vacío, a la cual se le asigna el nivel de 0 eV en la escala de energía establecida, a partir de esto se establece como referencia el nivel energético del vacío³, llamada también la escala de energía absoluta¹¹.

El nivel de Fermi es una medida del potencial electroquímico o del electrón en la fase con relación al electrón en el vacío¹². En este potencial electroquímico⁴ aparece la influencia de la carga y el potencial químico “ μ_e ” del electrón⁹:

$$\bar{\mu}_e = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_e}\right)_{T,P,n_j} = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_e}\right)_{T,P,n_j} + \left(\frac{\partial G_e}{\partial n_e}\right)_{T,P,n_j}}_{= \mu_e - F\varphi_\alpha}$$

La energía necesaria para conducir un electrón desde una fase hasta el vacío

Representa la energía de las interacciones del electrón con su entorno, precisamente que no sean electrostático

Se pueden encontrar 3 tipos de potencial en un material¹⁰:

- Potencial eléctrico exterior ¹³.
- Potencial de superficie⁴.
- Potencial eléctrico interior.

Por definición una diferencia de potencial es la variación que existe entre 2 puntos, pero comúnmente se designa potencial a la diferencia de potencial, debido a que en el vacío el potencial es cero, entonces podemos decir que entre el exterior de la superficie de la fase y el vacío hay una diferencia de potencial o potencial. Entonces para conducir un electrón del vacío hasta el exterior de la fase, es necesario suministrar un cierto trabajo (Fig.1). El potencial al que se somete el electrón va desde cero en el vacío hasta un cierto valor ψ llamado “potencial eléctrico exterior”¹³ (llamado potencial de Volta¹⁴) de la fase considerada. Si el objeto es cargado negativamente (como el electrón), entonces su potencial eléctrico externo es negativo.

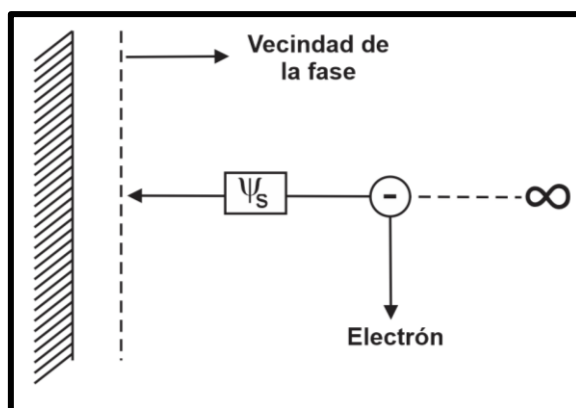


Fig. 1. El potencial externo Ψ_s , de la disolución es el trabajo realizado para transportar una unidad de carga, desde el infinito hasta un punto¹⁴

El electrón debe atravesar la superficie limitante de la fase para penetrarlo, en el cual debe superar un potencial de superficie “ χ ” (en realidad es una diferencia de potencial de

superficie). Esta contribución superficial es causada por los dipolos que distribuyen la carga en la superficie, estos dipolos dependen del plano cristalino que producen el ordenamiento atómico en la superficie¹¹.

El electrón se encuentra ahora al interior de la fase (Fig.2) a un potencial¹⁰:

$$\varphi = \psi + \chi$$

Siendo φ el potencial eléctrico en el interior (también llamado potencial de Galvani¹⁵). Por estar en equilibrio con la fase, el electrón debe participar en las interacciones entre las partículas de esta fase (los átomos internos de la fase). Esta energía puesta en juego representa el potencial químico " μ_e " del electrón.

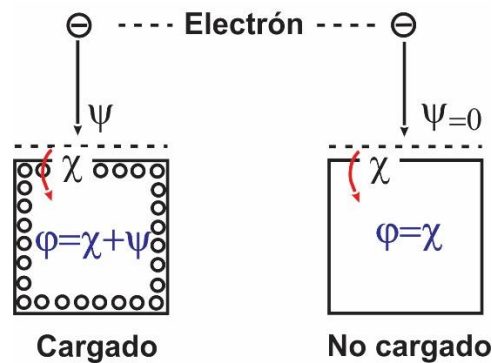


Fig. 2. Los 3 tipos de potencial que se encuentran en fases cargadas o no cargadas.¹⁰

El balance energético (Fig.3) de la transferencia del electrón en la vecindad de la fase es:

$$\mu_e + (-F\chi) = -F\Phi = W_s \quad 11.$$

Donde ϕ es el potencial de salida del electrón, W_s el trabajo de salida o función trabajo.

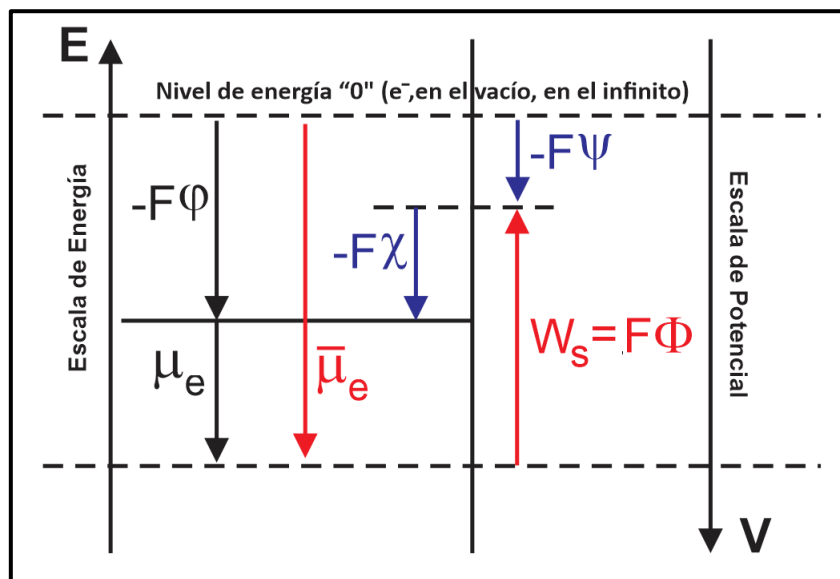


Fig. 3. Diagrama de energía electrónica de una fase conductora^{10,13,15}.

1.1.3. Equilibrio Electroquímico y Transferencia de electrones entre dos fases.

La reacción de transferencia de carga entre 2 fases es gobernada por el potencial electroquímico, cuando 2 fases de diferentes potenciales electroquímicos se ponen en contacto, la fase que tiene el potencial electroquímico más negativo tiende a perder electrones hacia la fase con el potencial electroquímico más positivo. La transferencia de carga entre 2 fases ocurre hasta una situación de equilibrio establecido. En el equilibrio, una fase tendrá un exceso de carga positiva y la otra fase tendrá un exceso de carga negativa. La diferencia en los potenciales electroquímicos entre las 2 fases será determinante en el grado de transferencia de carga a través del límite de la fase³.

Cuando se trabaja con dos fases diferentes como la sólida y líquida se trata de relacionar los niveles de energía del sólido (semiconductor) con la fase líquida. Cuando un semiconductor es sumergido en una solución con un electrolito redox, el potencial electroquímico (nivel de Fermi) es diferente a través de la interfaz. Para equilibrar esto se necesita un flujo de carga de una fase a la otra, lo cual produce una flexión de las bandas dentro del semiconductor. El proceso termina cuando la energía de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito son iguales, lo cual desarrolla una variación de potencial dentro del semiconductor¹⁶.

1.1.4. Estructura Energética de sólidos.

La estructura de bandas de los sólidos ha sido estudiada teóricamente, siendo esta, $E(k)$, una función del vector de onda en tres dimensiones (Fig.4) que pertenecen a la zona de Brillouin, y usualmente son graficadas a lo largo de las direcciones (planos como los (111), (100) entre otros, como se ve en la Fig.5) que están en la zona de Brillouin.¹¹

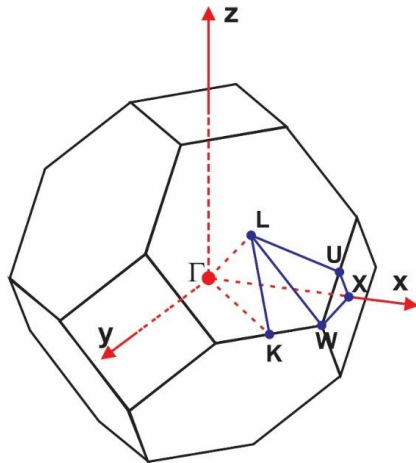
En el caso de un sólido cristalino, debido a la periodicidad de la red, este campo es periódico. La energía “E” del electrón, obtenida por resolución de la ecuación de Schrödinger, se explica en forma de función vector de onda \vec{k} .

$$E = E(\vec{k})^{17}$$

Se puede resolver el estudio del movimiento de un electrón en una celda unitaria de la red recíproca (Primera zona de Brillouin)¹¹.

1.1.4.1. Primera zona de Brillouin:

En física de estado sólido, esta zona juega un rol mayor en el entendimiento de las bandas de energía electrónicas. Está definida como la celda primitiva geométrica que guarda relación con los niveles energéticos y se utiliza para analizar la energía del electrón en la estructuras de banda de energía¹⁸.



Para una red cristalina cúbica centrada en las caras

- Γ = Centro de la zona de Brillouin.
- K = Mitad del eje que une 2 caras hexagonales.
- L = Centro de una cara hexagonal.
- U = Mitad del eje que une una cara hexagonal y una cuadrada.
- W = Vértice.
- X = Centro de una cara cuadrada.

Fig. 4. Primera zona de Brillouin de una red FCC (Cúbica centrada en las caras).¹⁹

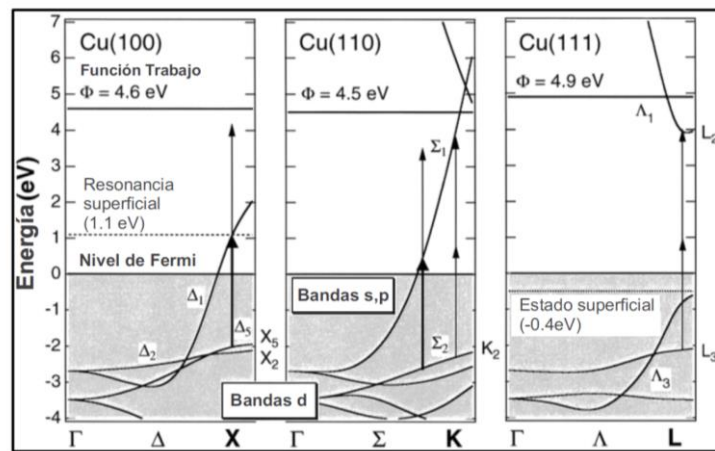


Fig. 5. Diagrama de bandas del cobre a diferentes planos cristalinos²⁰.

1.1.5. Semiconductores Intrínseco y Extrínseco.

Los semiconductores se pueden clasificar en 2 grupos: semiconductores intrínsecos los cuales no permiten niveles electrónicos en la banda prohibida y los semiconductores extrínsecos los cuales contienen niveles electrónicos localizados como impurezas en la banda prohibida (llamado dopaje)¹⁰.

En un semiconductor intrínseco, la clave para cuantificar la concentración de electrones y huecos en el equilibrio es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, es decir la magnitud de la banda prohibida (E_g)³.

La física de sólidos permite calcular el número de electrones libres, “n” en la banda de conducción, o de los huecos, “p” en la banda de valencia.

$$n = N_c \cdot e^{\left(-\frac{E_c - E_f}{KT}\right)} \dots [11]$$

$$p = N_v \cdot e^{\left(-\frac{E_f - E_v}{KT}\right)} \dots [11]$$

Donde

N_c = Densidad de estados en la banda de conducción

N_v = Densidad de estados en la banda de valencia

E_c = Energía basal de la banda de conducción.

E_v = Energía de la parte superior de la banda de valencia.

E_f = Energía de fermi.

K y T = Constante de Boltzmann y la Temperatura absoluta.

La energía de Fermi del semiconductor intrínseco entonces está dada por:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{KT}{2} \log \frac{N_v}{N_c}$$

El último termino es generalmente débil o pequeño, porque la densidad de estados de la banda de valencia y la de conducción son casi iguales , dando como resultado $\frac{N_v}{N_c} \approx 1$, o cuando están a bajas temperaturas, entonces la energía de fermi es muy cercana a la mitad de la banda prohibida²¹.

Dentro de la red cristalina de un semiconductor, las impurezas se comportan como aceptor o donador de electrones ó de la misma manera los defectos de red dentro de la estructura.²¹¹⁰

En este caso el semiconductor se dice extrínseco y el nivel de fermi no se encuentra generalmente a la mitad de la banda prohibida, pero se acerca a la banda de valencia o la banda de conducción según la naturaleza y la densidad de impurezas o defectos.

Los defectos de red e impurezas introducen niveles electrónicos localizados en la banda prohibida de semiconductores (por ejemplo, los óxidos metálicos). Los iones metálicos introducen niveles donadores ($M_i^{+1} \rightarrow M_i^{+2} + e^-$) y las vacancia de iones metálicos introducen niveles aceptores ($V_M^- \rightarrow V_M^{-2} + h^+$), y las vacancias de aniones como los óxidos pueden dar niveles donadores ($V_O^+ \rightarrow V_O^{+2} + e^-$)¹⁰.

Si la impureza puede aceptar los electrones hay posibilidad de capturar electrones de la banda de valencia por los aceptores situados en la banda prohibida. El nivel de fermi se acerca entonces a la banda de valencia, tenemos entonces un semiconductor tipo “p” donde la

conducción eléctrica está asegurada esencialmente por los huecos cuasi-libres de la banda de valencia²².

Si la impureza es donante de electrones, puede ceder un electrón a la banda de conducción y aumentar así el número de electrones en esta banda. El nivel de Fermi se acerca por debajo de la banda de conducción, tenemos entonces un semiconductor tipo “n” donde la conducción eléctrica es asegurada por los electrones de la banda de conducción.

El nivel de Fermi es la función de la densidad y la distribución energética de los donadores y de aceptores situados en la banda prohibida. Para un semiconductor del tipo “n” tenemos entonces^{11,4,22}:

$$E_f = \frac{(E_c + E_D)}{2} - \frac{KT}{2} \log \frac{N_c}{N_D}$$

Donde E_D y N_D representan respectivamente al nivel de energía y la densidad de los donadores. Para un semiconductor tipo “p” tenemos paralelamente ²²:

$$E_f = \frac{(E_v + E_A)}{2} - \frac{KT}{2} \log \frac{N_A}{N_v}$$

Donde E_A y N_A son respectivamente los niveles de energía y la densidad de los aceptores.

La energía de ionización, es definida para un semiconductor como la distancia energética del máximo de banda de valencia al nivel del vacío, y que es independientes de la temperatura²³. La afinidad electrónica es la diferencia entre el nivel del vacío y el mínimo de la banda de conducción²⁴ (Fig.6), siempre y cuando no afecte el potencial interno de la fase.

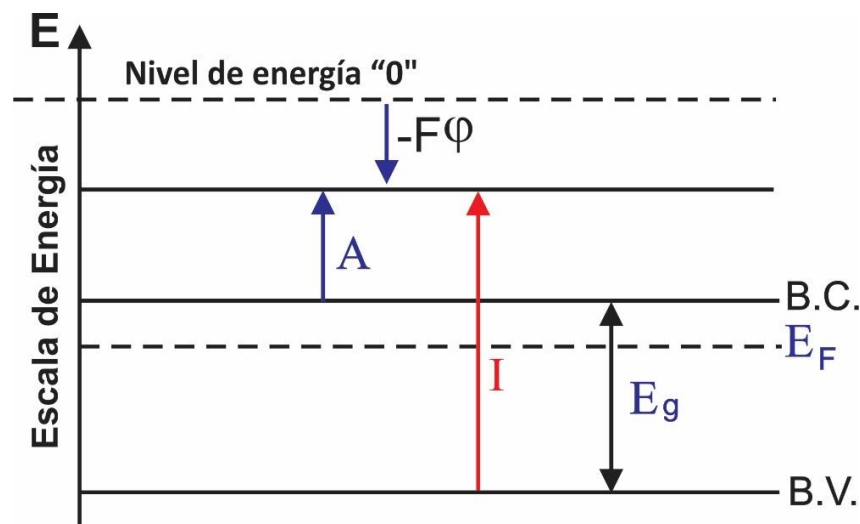


Fig. 6. Diagrama de energía electrónica de una fase semiconductor.^{11,25}

1.1.6. Estados superficiales y superficie de una fase cristalina.

En un cristal, la red está formada por celdas unitarias que se extienden hacia el infinito llamándose periodicidad de la red. En la superficie, la red se interrumpe bruscamente lo cual

produce un cambio en las propiedades del cristal cuando se acercan a la superficie¹⁸. Para lograr el equilibrio electrónico entre la superficie y el bulk, se forma un espacio cargado positivamente entre la superficie y el bulk de un semiconductor tipo n (por dar un ejemplo) ,esto es debido a que algunos electrones son transferidos a los estados superficiales, formando una zona de carga positiva ,donde hay una deficiencia de electrones en relación al Bulk¹¹.

Los niveles energéticos en la superficie disminuyen desde el bulk hacia la superficie y por ende las funciones de onda en la superficie cambian, esto da origen a estados localizados²⁶. Por ello, en la banda prohibida aparecen niveles de energía permitidos que son los llamados estados o niveles superficiales o “Niveles de Tamm” que son de naturaleza iónica, otros tipos de niveles son los de los estados de Shockley que son de contribución covalente¹¹.

Estos estados resultan de los enlaces divididos de compuestos heteronucleares al final de la superficie, relacionados a la discontinuidad de la red cristalina. Dado que estos estados de energía se producen muy cerca de la superficie, no causarán ninguna flexión de la banda. Los estados de Tamm se encuentran principalmente en los semiconductores, cuyos enlaces tiene una gran contribución iónica^{11,27},compuestos como los óxidos metálicos.

Los estados de Shockley corresponden a radicales insaturados en la superficie que se producen principalmente en semiconductores unidos covalentemente (enlaces libres de la red²⁸), estos enlaces covalentes son fuertes y pueden permitir el paso de electrones.

Para un cristal dado, el número de estados correspondientes a los niveles superficiales está dentro de $(10^{10} \text{ a } 10^{15} \text{ cm}^{-2})^{10}$. En cambio, el número de estados que aparecen a causa de los defectos de la red ó del fenómeno de adsorción es muy variable y dependen de la superficie.

1.1.7. Cupla Redox en soluciones electrolíticas.

En contraste con los sólidos electrónicos conductores donde el transporte de carga (la corriente eléctrica) es producida por el movimiento del electrón, en soluciones acuosas, los que realizan el transporte de carga son los iones¹¹.

Contienen una cupla redox, la cual no debe estar concentrada en la solución, debido a que la fuerza iónica de la solución es asegurada por un electrolito inerte a la transferencia electrónica (no redox). Las cuplas redox son caracterizadas por moléculas o iones en solución los cuales se pueden reducir y oxidar por una transferencia electrónica¹¹.

1.1.8. Capa de solvatación en la cupla Redox.

En solución acuosa las cuplas redox están hidratadas lo cual incluye moléculas de agua coordinadas en su esfera externa para formar estructuras hidratadas, que depende de la carga y tamaño del ion de la cupla. Por lo cual se infiere que la estructura de hidratación entre los niveles donadores (reductor) y aceptores (oxidante) de la cupla redox son diferentes, debido al cambio de estado de oxidación¹⁰.

La distribución de energía de los estados cuánticos accesibles a los electrones en una especie es descrita por Gerischer¹¹, como una gaussiana centrada en los estados de energía más probables.

La posición de un nivel desocupado (especie oxidada) en la escala de energía electrónica está dada por el trabajo necesario (Afinidad electrónica) para conducir un electrón del nivel del vacío al estado desocupado del ion (que se convierte en un estado ocupado)¹⁰.

Similarmente la posición del estado energético ocupado es dado por el trabajo necesario (Energía de ionización) para arrancar un electrón a la especie reducida¹¹ como se ve en la Fig.7.

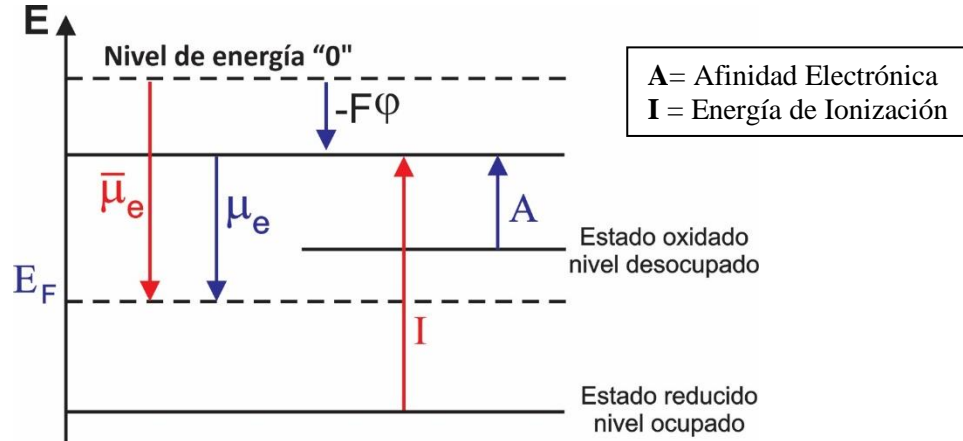
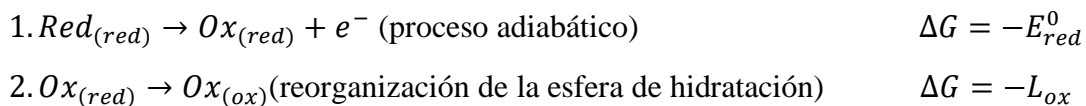
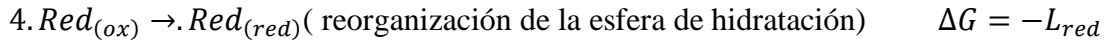
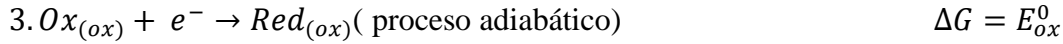


Fig. 7. Energía electrónica del sistema redox^{4,11}.

En general, la energía de ionización de la estructura hidratada se incrementa con el incremento de la carga del ion, por lo tanto, esta energía es más grande para el oxidante que para el reductor. La reorganización de la estructura hidratada ocurre inmediatamente después de la transferencia electrónica, la transferencia electrónica es un proceso adiabático mientras que la estructura hidratada permanece igual¹⁰.





Las diferencias de energía entre los niveles del “donador” en su configuración de solvatación y del “aceptor” en la configuración de solvatación del donador, de una parte, y los niveles de energía del “aceptor” en su configuración de solvatación y del “donador” en la configuración del aceptor por otra parte, son diferentes¹⁰ como se observa en la Fig.8.

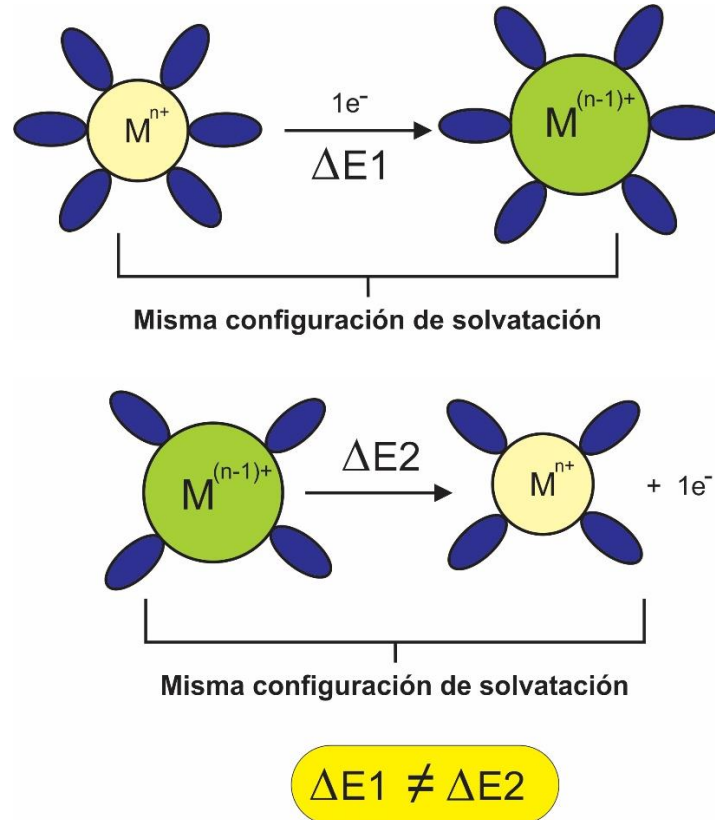


Fig. 8. Evolución de la capa de solvatación en la cupla redox.¹⁰

El caso de la cupla redox Fe^{+2}/Fe^{+3} en solución acuosa el sistema va cambiando hasta que el ion tenga adquirida su configuración normal de solvatación. Esta configuración se realiza mediante un cambio en la esfera de hidratación en la cual interviene una energía llamada “energía de reorganización” (L). Como resultado los niveles electrónicos de los estados ocupados e desocupados van a diferir sensiblemente en la solución electrolítica¹⁰.

La diferencia de energía entre los elementos del par redox, cada uno en su propia configuración de solvatación (situación de equilibrio) constituye el potencial electroquímico del electrón asociado al sistema redox (Fig.9).

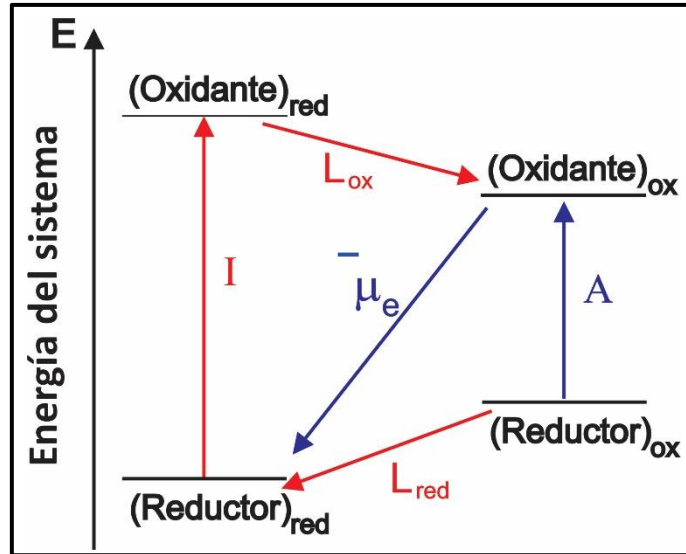


Fig. 9. Energía de un sistema redox con sus estados oxidados y reducidos, donde L_{red} y L_{ox} son las energías de reorganización^{10,11}.

1.1.9. Diagrama Energético electrónico de un electrolito REDOX.

Si la solución contiene una cupla redox, el equilibrio electrónico puede ser conseguido por la transferencia electrónica a través de la interfase electrolito-semiconductor, en estas condiciones los potenciales electroquímicos de las 2 fases son iguales, entonces se constituye una energía de Fermi de Redox⁴. Como el semiconductor tiene un nivel de Fermi, el electrolito redox también tiene su propio nivel de Fermi representado por su potencial Redox del electrolito²² (Fig.10).

Comúnmente, el nivel de referencia para potenciales de soluciones redox es tomado del electrodo normal de Hidrogeno (NHE), otras veces usan el electrodo de calomel Saturado (SCE) como nivel de referencia. El problema radica en la determinación de la energía absoluta del NHE relativo al vacío³.

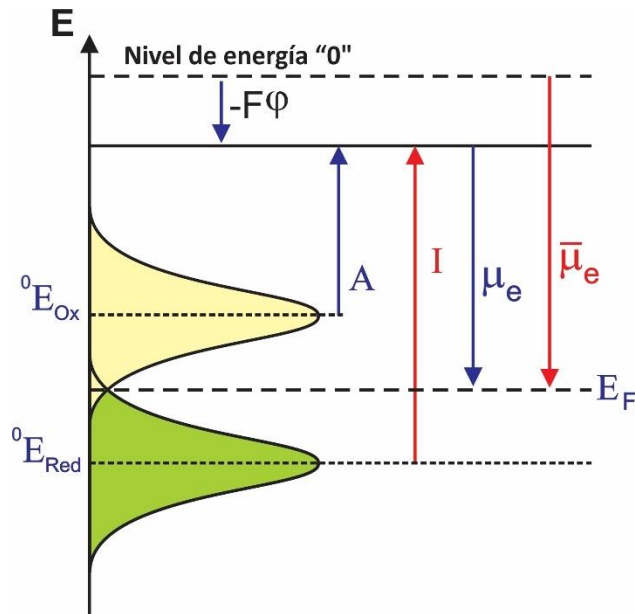
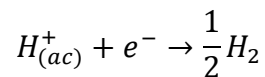


Fig. 10. Diagrama energético-electrónico de la cupla redox^{22,10,11,12}.

En este caso también se puede derivar la energía de Fermi del redox en función al potencial en el vacío. Para convertir los potenciales que están en función del NHE a la escala del vacío, se necesita conocer la energía de Fermi del redox de la reacción del Hidrógeno en función de la escala del vacío⁴.



esta es obtenida a partir de trabajos anteriores encontrando el valor de -4.5 eV en la escala del vacío (Fig.14). Entonces se puede relacionar el potencial redox de cualquier cupla con la escala del vacío utilizando la siguiente ecuación⁴:

$$E_{F,redox}^{Vacío} = -4.5eV - qE_{redox}^{ENH}$$

1.2. Junción (Unión) Sólido-Solución electrolítica.

1.2.1. La interfase.

Cuando se pone en contacto dos fases de naturaleza diferentes (este contacto no produce alguna reacción química), se termina en una situación de equilibrio.

Sí un semiconductor tipo “n” está en contacto con un metal con una función trabajo alta, los electrones iniciaran a moverse del semiconductor hacia el metal, generando un diferencial de potencial de contacto que establece el equilibrio electrónico. La remoción de electrones del semiconductor deja una región de carga espacial positiva cercana a la superficie del semiconductor⁴.

Si un semiconductor entra en contacto con una solución, los iones o moléculas que están en la solución pueden ser adsorbidos (atracción electrostática) en la superficie del electrodo o también enlazarse químicamente (adsorción específica) esto depende del tipo de material. La adsorción electrostática ocurre principalmente por la superficie hidroxilada del material, estos materiales adsorbido y los iones que quedan en la solución producen una doble capa. De acuerdo al modelo de la doble capa el lado de la solución está compuesto por las capas interna y externa de Helmholtz ¹¹.

En la electroquímica de semiconductores la formación de la doble capa en la interfase líquido - sólido controla la posición de los bordes de banda. La formación de una doble capa produce consecuencias en la distribución de potencial y carga que atraviesa la interfaz¹¹.

Estos 2 tipos de adsorción se pueden tener en la solución¹⁴:

- a) Adsorción electrostática, los iones del electrolito sufren atracción electrostática con la carga superficial del sólido (que se produce al estar en contacto con el solvente), pero la capa de solvatación del ion no permite su quimisorción en la superficie, la compensación de la carga de la superficie del sólido se realiza cerca a esta.
- b) Adsorción Específica, la interacción es mucho más intensa y permite a la especie iónica acercarse hacia la superficie, lo cual produce la pérdida de su capa de solvatación; el ion llega entonces a la vecindad inmediata de la superficie quimisorbiéndose en esta. Esta adsorción puede compensar la carga de la superficie o hasta excederse con la carga del ion.

Cuando un óxido o un óxido hidróxido está sumergido en una solución acuosa, los iones hidróxido y los protones de la solución pueden ser adsorbidos en la superficie del óxido. Los iones hidróxido pueden ser adsorbidos en sitios que son ácidos de Lewis y los protones en sitios que son bases de Lewis. La superficie estará en general adsorbida en exceso por una de las dos especies mencionadas y comenzará a cargarse positiva o negativamente, en los óxidos metálicos, los hidróxidos son atraídos por el ion metálico y los protones por el ion oxígeno¹².

Se puede deducir entonces que la carga neta resultante de la superficie es dependiente del pH de la solución, en este caso cuando la concentración de OH^- y H^+ adsorbidos son iguales se ha llegado al punto de carga Zero (PZC) del óxido metálico. Estos materiales que adsorben más OH^- o H^+ son llamados “óxidos ácidos” o “óxidos básicos”¹².

Si se usa un electrolito redox con un nivel de fermi redox igual al E_F en el semiconductor, ninguna carga es removida del semiconductor y no hay región de carga espacial, esta

condición es llamada "banda plana", esta situación puede ser obtenida en la ausencia de cupla redox en el electrolito controlando el potencial del electrodo, el potencial en la cual la región espacial de carga desaparece es el llamado potencial de Banda Plana (Fig. 11), lo cual puede ser comparado con el potencial de carga Zero de la superficie, pero acá la diferencia es que se produce en el interior del semiconductor⁴.

La posición del nivel de fermi es influenciado por la presencia de un electrolito redox, si este está ausente, usualmente el termino energía de banda plana o potencial de flat band es usado ya que las energía de las bandas son planas ,entonces $E_f = E_{fb}$ ²⁹.

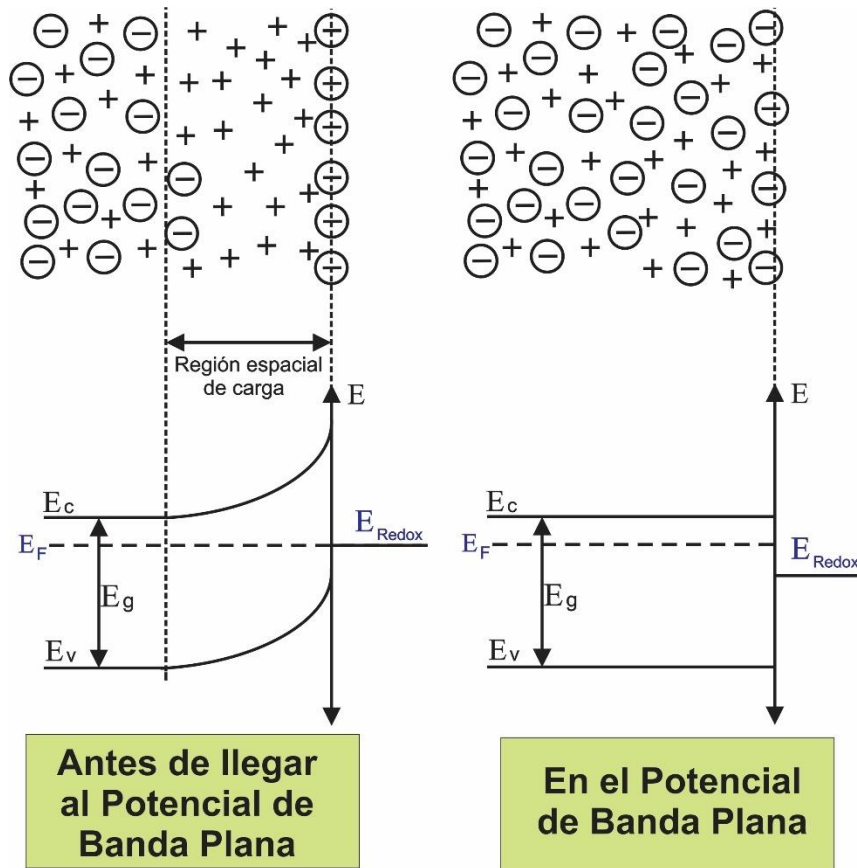


Fig. 11. Diagrama energético-electrónico de la cupla redox³⁰.

Para determinar el potencial de banda plana existen dos metodos³¹:

- 1- El método de capacitancia que utiliza la ecuación de Mott-Schottky.
- 2- El método del potencial inicial (“onset”) de fotocorriente el cual consiste en definir el fotopotencial (diferencia entre el potencial en oscuro y con luz) y en función al potencial aplicado encontrar el valor aproximado a 0 siendo este el Potencial de banda plana, pero que tiene serios inconvenientes al momento de comparar con el

modelo de Mott-schottky, en realidad sería el potencial donde teóricamente debe iniciar la fotocorriente.

Otro punto importante es la diferencia de potencial que puede encontrarse entre las dos fases al momento de estar en contacto, lo cual depende principalmente de la cantidad de portadores de carga que tenga cada fase, por ejemplo: En contraste con los metales, la densidad de portadores de carga en un semiconductor es más pequeña, por consecuencia la carga en un electrodo semiconductor es distribuida sobre una cierta región debajo de la superficie, lo cual ya se mencionó antes como la región espacial de carga ¹¹.

En la segunda fase (semiconductor) la concentración baja de portadores de carga produce una gradual variación del potencial interno, pero la afinidad electrónica ¹² se mantendrá constante para cada fase, lo cual produce en un semiconductor, una curvatura de las bandas en las proximidades de la interfase.

El contacto semiconductor-solución electrolítica (cupla redox), produce que la cupla redox encuentre un equilibrio con la superficie del semiconductor (tomando como ejemplo un semiconductor tipo “n”), lo cual se puede ver en la Fig.12. Una variación del potencial interno del semiconductor provoca una curvatura de las bandas, produciendo un campo eléctrico en las proximidades de la interfase. Para conocer la variación del potencial interno en la cercanías de la interfase y su campo eléctrico es necesario resolver la ecuación de Poisson ⁴:

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(x) \quad 4,31$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, $\varphi(x)$ y $\rho(x)$ son el potencial interno y la densidad de cargas en función a la distancia (x) de la interfase respectivamente. Las condiciones en los límites serán tal que el potencial interno no presenta discontinuidad (es decir que el punto final de una fase sea el punto inicial de la fase siguiente).

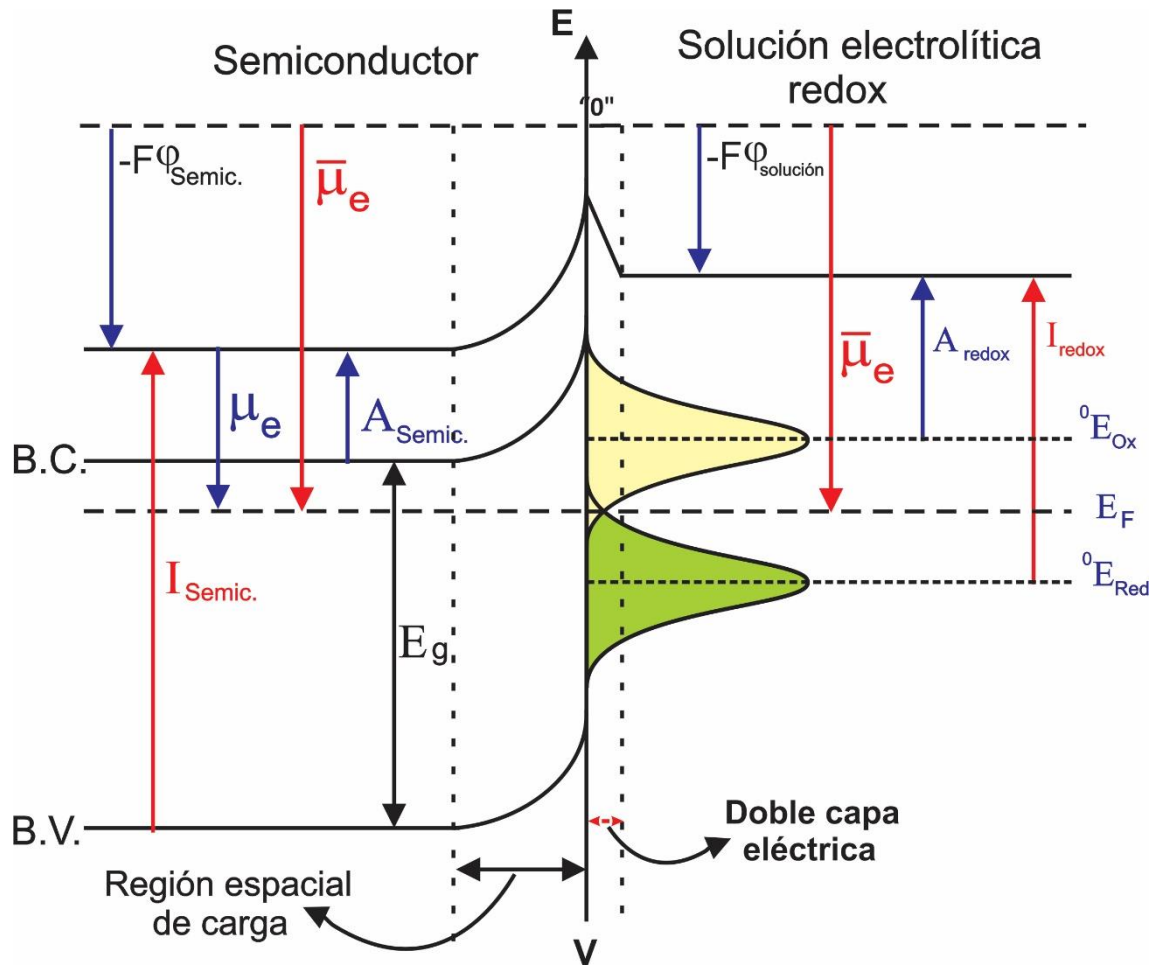


Fig. 12. Diagrama energético-electrónico del contacto semiconductor tipo “n” – Solución electrolítica.³⁰

En un semiconductor, este campo eléctrico produce la ionización de impurezas presentes en la región espacial de carga, pero también puede provocar estados superficiales que se pueden encontrar dentro de la banda prohibida, en general estos dos efectos son posibles.

La interfase semiconductor-solución electrolítica es similar a las uniones (junciones) de Schottky (semiconductor - metal)³² en el cual podemos distinguir dos clases de comportamiento de un semiconductor que depende de los casos límites¹¹:

1. La carga de los estados superficiales es preponderante.
2. La carga de los estados superficiales es despreciable.

En el primer caso, la altura de la barrera de potencial en la superficie del semiconductor en el equilibrio será constante cualquiera que sea la cupla redox en solución o la polarización del semiconductor con respecto a la solución, la variación del potencial interno solo se efectúa en la doble capa eléctrica³¹. En el segundo caso, la caída de potencial en la doble

capa eléctrica es afectado por el cambio de la cupla redox en solución o por una polarización del electrodo: la variación del potencial interno se produce en la región espacial de carga del semiconductor, modificando la curvatura de las bandas que depende del equilibrio, de la cupla redox y si esta fuera del equilibrio, de la polarización.

El nivel de Fermi en la superficie entonces es fijado en relación entre los bordes de las bandas de valencia y de conducción (“Fijación” del Nivel de Fermi)⁴ donde la altura de la barrera de potencial depende principalmente de la cantidad de estados superficiales. Como en el caso de las uniones de Schottky, una representación simplificada de la interfase luce como la Fig.13.

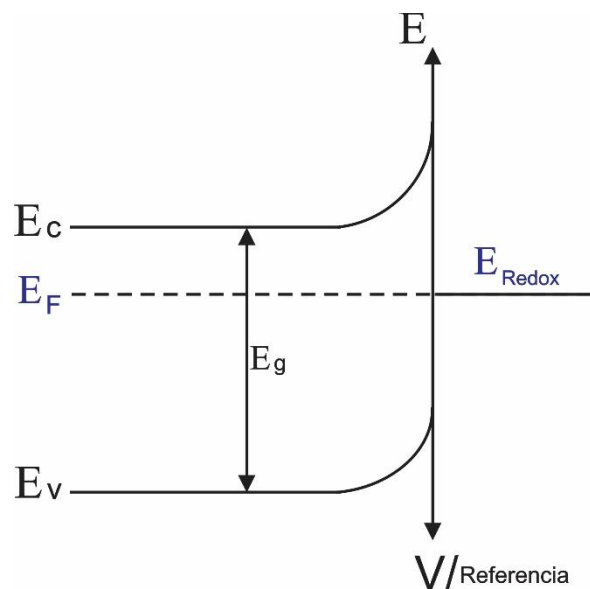


Fig. 13. Diagrama energético-electrónico implicado⁴.

1.2.2. Curvas Corriente – Potencial (Voltaje).

En electroquímica no se limita al estado de equilibrio entre 2 fases conductoras, sino también a estados donde se permite de manera continua reacciones electroquímicas superficiales y por lo tanto intercambios de electrones entre la fase sólida y la solución electrolítica.

Para que un electrón pueda pasar del sólido a la solución, en esta debe existir una especie que pueda aceptarlo, con la energía necesaria para ello, es decir un “oxidante”. En el caso inverso un electrón podrá pasar hacia el interior del sólido, si hay en la solución una especie que pueda donar un electrón (un “reductor” con suficiente energía) y si hay niveles energéticos compatibles y disponibles (barrera de potencial)¹⁴. Los procesos de oxidación o de reducción solo pueden intervenir por transferencia a un mismo nivel de energía a través de la interfase. Estas transferencias se pueden representar mediante las curvas Corriente –

Potencial (Voltaje) o también llamado curvas I vs. V.

En el equilibrio electroquímico, la corriente eléctrica que atraviesa la interfase es globalmente cero, es decir, la velocidad de intercambio de oxidación \leftrightarrow reducción es igual en ambos sentidos. Cuando nos alejamos de esta situación de equilibrio polarizando el electrodo favoreciendo la transferencia en un sentido: una corriente eléctrica atraviesa la interfase, produciendo que al menos una de las fases cambie de composición³¹.

Hay dos representaciones gráficas que permiten explicar diferentes fenómenos dentro de la unión semiconductor – solución electrolítica:

- ***La representación de la interfase en un diagrama energético-electrónico.*** Esta permite observar mejor los aspectos termodinámicos de la transferencia electrónica.
- ***La gráfica de las curvas Corriente - Potencial.*** Muestra el aspecto cinético de la transferencia electrónica.

Estas dos representaciones gráficas son complementarias en los fenómenos de transferencia electrónica dentro de la unión semiconductor – solución electrolítica.

Aunque las diagramas energéticos-electrónicos muestran el nivel de Fermi, este solo puede ser usado en condiciones de equilibrio, pero por motivos de representación se puede utilizar fuera del equilibrio, para poder representar el interior de las fases, debido a que el efecto de la polarización solo modifica ligeramente su estado energético.

1.3. Relación entre las curvas Corriente - Potencial y los Diagramas energéticos-Electrónicos.

En el diagrama energético-electrónico la escala de energía se encuentra en la parte izquierda y la escala de potencial en la parte derecha, y los signos son contrarios, debido a que la energía y el potencial están relacionados con la carga del electrón, y esta es negativa (Fig. 14).

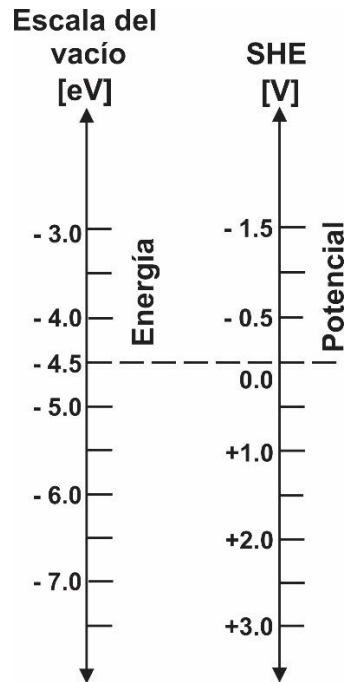


Fig. 14. Escala de energía y Potencial¹⁶.

Se puede entonces relacionar las representaciones gráficas antes mencionadas en forma que se pueda explicar los fenómenos que sucede sobre la superficie de un electrodo semiconductor, para representarlo se usara un semiconductor tipo “n” y un electrolito redox como ejemplo, pueden ocurrir los siguientes casos para la superficie de un semiconductor:

1.3.1. Electrodo semiconductor sin presencia de estados superficiales.

En el equilibrio tendremos la situación que se observa en la Fig.15 “a” las energías de Fermi de las dos fases se igualan, observándose la variación del potencial interno que se produce en la fase semiconductor produciendo una curvatura en la banda resultante. En el equilibrio, las velocidades de oxidación y reducción son iguales y no fluye una corriente neta a través de la interfase³. El potencial del electrodo en el equilibrio de la transferencia de los electrones es característico de reacciones redox de la solución e independiente de la naturaleza del material del electrodo¹⁰.

De acuerdo con la gráfica 15 (a) para un semiconductor tipo “n”, los posibles intercambios electrónicos³ se dan de:

- La solución a la banda de conducción del semiconductor (la banda de valencia está prácticamente llena).
- La banda de Conducción hacia la especie en solución.

Para producirse esta transferencia, el electrón debe pasar una barrera de potencial; por lo

tanto, esta transferencia se hace difícil. Si polarizamos un electrodo semiconductor con respecto al potencial de equilibrio, su nivel de fermi evoluciona en el diagrama energético¹⁰. Entonces, tenemos un potencial interno que varía con la polarización, pero un potencial de superficie que permanece constante, generando en el semiconductor una modificación del potencial interno, produciendo una modificación de la curvatura de las bandas de energía en la vecindad de la superficie, esto provoca una modificación del campo eléctrico en la región espacial de carga¹¹.

Si polarizamos el electrodo negativamente, disminuye la barrera de potencial que se opone a la transferencia de los electrones desde la banda de conducción hacia el electrolito. La probabilidad de transferencia aumenta mientras la transferencia en la dirección contraria permanece siempre más difícil¹². El paso será mejor en la dirección semiconductor \rightarrow electrolito. La corriente que atraviesa la interfase no es nula, ellos corresponden a una reacción de reducción (Fig. 15 “b”). Al aumentar la polarización, el nivel de fermi del semiconductor aumenta nuevamente en el diagrama energético, la altura de la barrera de potencial y la curvatura de las bandas disminuye¹⁰ (Fig. 15 “c”). Al aumentar polarización negativa la barrera de potencial desaparece y con ello la curvatura de las bandas, entonces hemos alcanzado el potencial de banda plana, característico del sistema semiconductor – solución electrolítica⁴ (Fig. 15 “d”). Si polarizamos más negativamente con respecto al potencial de equilibrio, la curvatura de las bandas se establece en sentido opuesto. El campo eléctrico en la región de carga espacial produce que los electrones se desplacen hacia la interfase, ocasionando que las reacciones de reducción (si hay más de una especie) se amplifiquen⁴(Fig. 15 “e”).

Si polarizamos al electrodo positivamente con respecto al potencial de equilibrio, su nivel de Fermi desciende en el diagrama energético. La barrera de potencial que se opone a la transferencia electrónica en la dirección semiconductor \rightarrow solución electrolítica aumenta, por lo tanto es más difícil que los electrones atraviesen (los electrones de la banda de conducción están menos unidos al sólido por lo que tendrán la facilidad de atravesar la interfase) la interfase, hacia la cupla redox de la solución¹⁶ (Fig.15. “f”). En la dirección electrolito – semiconductor, la barrera de potencial sigue siendo alta, la transferencia también es difícil. No habrá oxidación ni reducción, para polarización no tan elevadas el contacto semiconductor – solución electrolítica es un contacto rectificador (rectificador electrolítico) es decir similar al comportamiento de un diodo, en el cual al incrementar el potencial la corriente es muy baja, pero al llegar a un cierto potencial la corriente se dispara³².

Al aumentar la polarización anódica, la altura de la barrera de potencial en el sentido solución \rightarrow semiconductor permanece sin cambios pero el ancho de la región espacial de carga disminuye, aumentando la probabilidad de que la transferencia electrónica ocurra de la solución hacia la banda de conducción por efecto túnel, primero lentamente y posteriormente más rápido, al aumentar la polarización anódica¹¹ (Fig.15. “g”).

Aparece una corriente anódica resultante, producto de la reacción de oxidación que tiene lugar en el electrodo. Incluso a potenciales más altos, el comportamiento del electrodo se parece bastante al de un electrodo metálico.

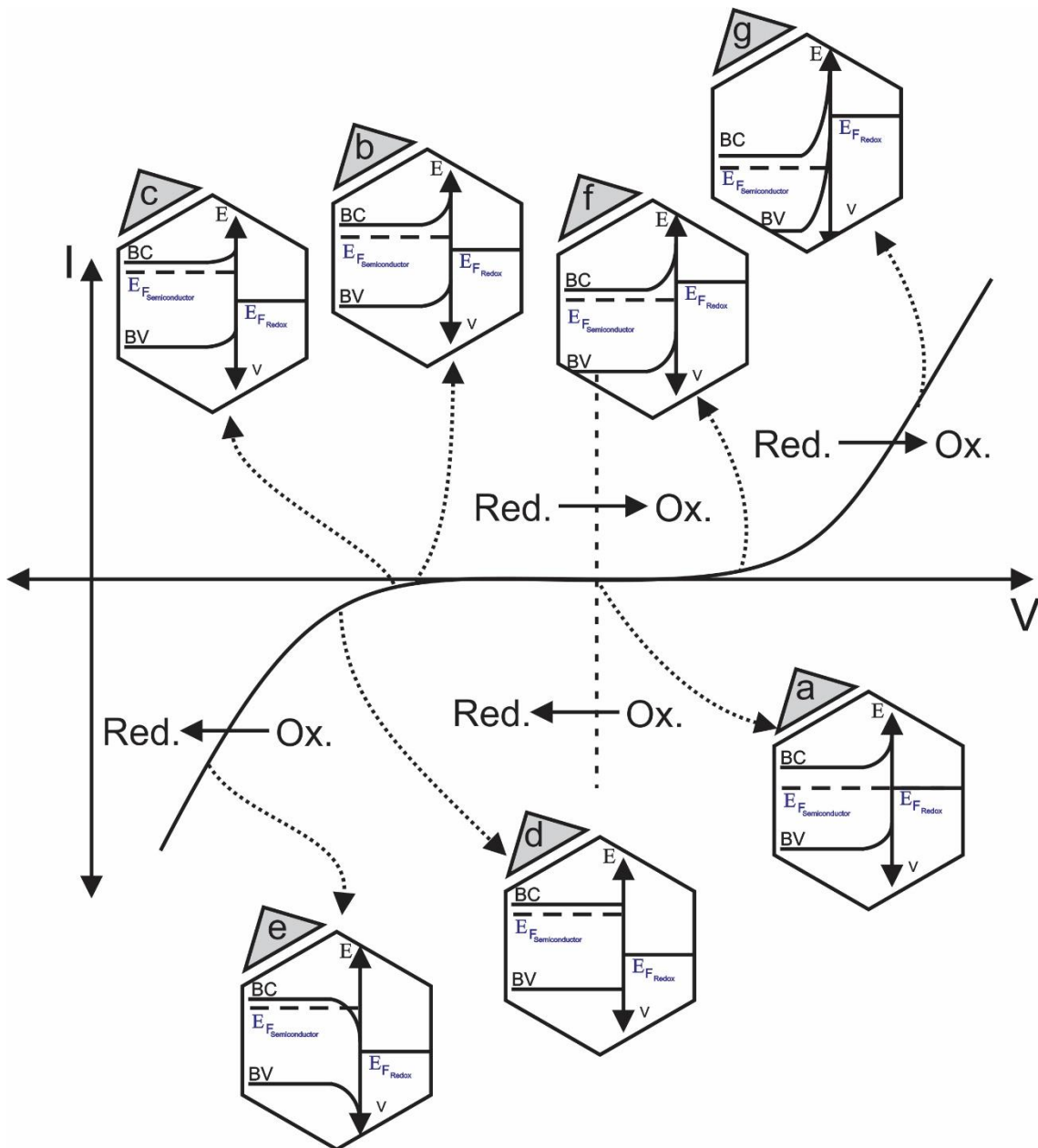


Fig. 15. Diagramas energéticos electrónicos en cada parte de una gráfica Corriente - Potencial en oscuridad^{33,11,34}.

1.3.2. Electrodo semiconductor con presencia de estados superficiales.

Si la densidad de estados superficiales es apreciable con respecto a la densidad de portadores de carga, entonces se encontrará un efecto diferente, en la cual puede ocurrir que los estados superficiales que se encuentren ubicados dentro de la banda prohibida pueden estar localizados en dos formas, la primera y la más simple es que todos los estados superficiales tengan una misma energía, la segunda forma sería que estén distribuidos en diferentes energías dentro de la banda prohibida. Cuando se produce la polarización en la superficie del electrodo semiconductor, se empezará a cargar o descargar estos estados superficiales, produciendo que la curvatura de las bandas permanezcan constante, hasta cierto punto en la cual los estados superficiales estén completamente llenos (polarización negativa) o vacíos (polarización positiva), cuando se llegue a este punto se comportará como en el caso anterior, en términos generales estos estados superficiales se comportarían como un “buffer” en la polarización del electrodo¹⁶.

1.3.3. Curvas Corriente - Potencial bajo acción de la luz.

La absorción de la luz por un semiconductor puede tener diferente forma de actuar sobre la superficie:

- a. La luz puede ser absorbida por el semiconductor provocando que el campo eléctrico de esta onda electromagnética produzca un desplazamiento sobre los portadores de carga (los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia) lo cual produce vibraciones dentro de la red cristalina (fonones) lo que genera una energía térmica dentro de la red¹¹.
- b. La luz puede ser absorbida provocando que los electrones de la banda de valencia se desplacen hacia la banda de conducción, creando nuevos huecos en la banda de valencia⁴.

Dentro de los desplazamientos o transiciones electrónicas de un semiconductor tenemos el factor “ α ” llamado “coeficiente de absorción” del semiconductor que depende mucho del tipo de material y la longitud de onda, además es proporcional a $(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}}$ en la ecuación:

$$\alpha h\nu = A. (h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \text{ [31]}$$

donde A es una constante, E_g es la energía de banda prohibida, y $n=1$ para transiciones directas y $n=4$ para transiciones indirectas.

Las transiciones de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción

pueden ser verticales o directas, es decir que las bandas de conducción y de valencia está en la misma dirección en un plano de la primera zona de Brillouin ³⁵, este tipo de transición se puede observar en la Fig.16 “a”, en la cual se incide una radiación de fotones con energía mayor a la banda prohibida E_g . Cuando las transiciones no se dan en un mismo plano de la zona e Brillouin la transición es llamada indirecta (asumiendo que la energía suministrada en la transición directa es provocada por la incidencia de fotones) y otra energía acompaña a este proceso para que el electrón pueda llegar de la banda de valencia hacia la banda de conducción, esta nueva energía está asociada a la vibración de la red cristalina, estas vibraciones producen fonones de energía los cuales permiten la transición de los electrones en diferentes planos de Brillouin ³⁶ como se puede ver en la Fig.16 “b”.

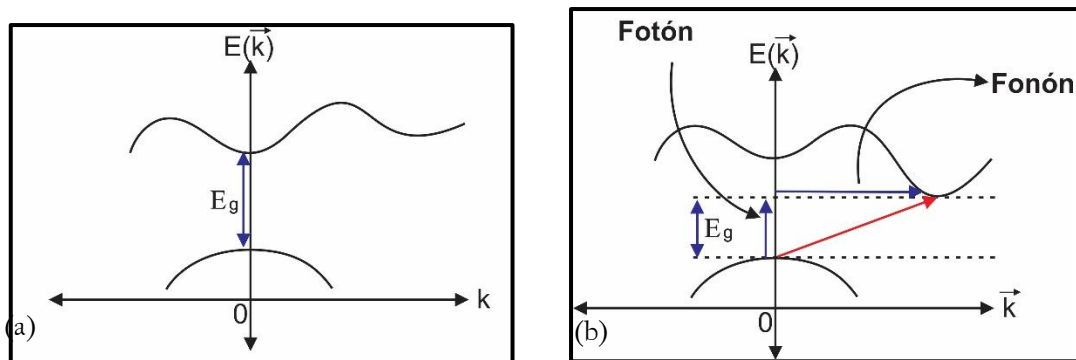


Fig. 16. Transiciones electrónicas en un semiconductor (a) directa y (b) indirecta³⁷.

Una transición directa depende de la probabilidad de encuentro de 2 partículas: un electrón y un fotón, una transición indirecta del encuentro de 3 partículas: un electrón, un fotón y un fonón¹¹ lo cual provoca que una transición directa sea más probable que una transición indirecta.

Cuando se realiza una transición entre bandas, un electrón que pasa a través de la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia, debido a que tienen cargas opuestas se produce una atracción electrostática formando una cuasipartícula llamado excitón¹¹.

Las cargas opuestas del par electrón – hueco producen una atracción entre ellas las cuales provocan un fenómeno llamado recombinación en la cual un electrón de la banda de conducción retorna hacia un hueco de la banda de valencia, disminuyendo la cantidad de electrones en la banda de conducción, este fenómeno se puede disminuir mediante la separación de cargas aplicando un campo eléctrico en el material ¹⁰. Este proceso produce un fotón de energía, que puede originar un proceso de luminiscencia en el material, el cual puede ser aprovechado para ser medido mediante espectroscopia de fotoluminiscencia y así comparar materiales con mayor efecto de recombinación ³⁸.

1.3.4. Niveles de Fermi en No-Equilibrio: Los Cuasi-Niveles.

La absorción de luz por un semiconductor crea pares electrón – hueco, fuera del equilibrio con el semiconductor. Entonces la situación de equilibrio deja de existir, generándose dos sistemas de cuasi-equilibrio tanto para electrones como para huecos, teniendo como magnitud utilizada el potencial electroquímico (el nivel de fermi para un semiconductor). Esta tiene una relación con la concentración de portadores de cargas libres que se producen al incidir la luz¹¹ cerca de la superficie del semiconductor, mediante las siguientes ecuaciones:

$$E_{f,n} = E_c - KT \ln \frac{N_c}{n'}$$

$$E_{f,p} = E_v + KT \ln \frac{N_v}{p'}$$

$E_{f,n}$ y $E_{f,p}$ representan los cuasi niveles de fermi del electrón y el hueco respectivamente bajo iluminación, estas están representadas en la Fig. 17, bajo las condiciones de foto excitación. Los cuasi niveles, en vez del nivel de fermi original, determinan la posibilidad de las reacciones redox de transferencia electrónica¹⁰. La termodinámica requerida se da entonces, para la transferencia catódica de electrones que proceden de la banda de conducción hacia la partícula oxidante, por la siguiente regla:

$$E_{f,n} > E_{F.redox}^{10}$$

similarmente para la transferencia anódica de huecos que proceden de la banda de valencia hacia las partículas reductoras es dado por:

$$E_{f,p} < E_{F.redox}^{10}$$

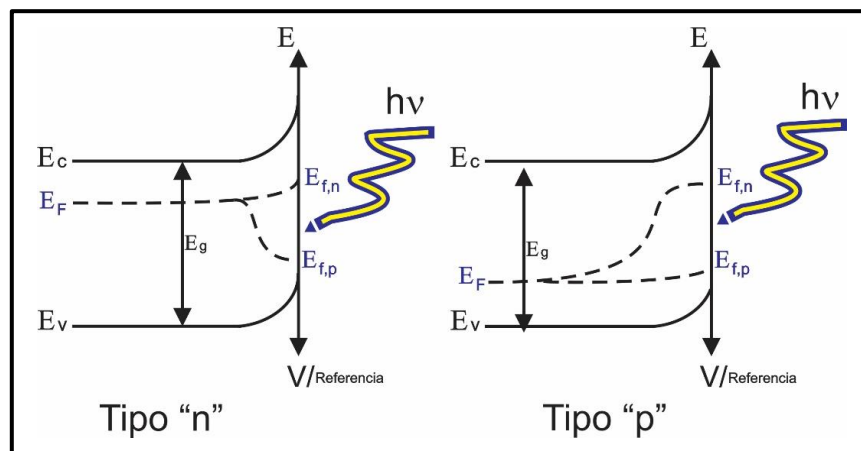


Fig. 17. Desdoblamiento del nivel de fermi para la formación de los cuasi-niveles de fermi del electrón y el hueco al incidir luz en semiconductores tipo n y p.¹⁰

1.3.5. Interacción de la luz sobre una interfase semiconductor - solución electrolítica.

La radiación de fotones (con la energía $\geq E_g$) sobre la superficie del semiconductor produce el paso de electrones de la banda de valencia hacia la de conducción, en la cual puede participar la vibración de la red mediante los fonones, apareciendo el par electrón – hueco. Este sistema al ponerse en contacto con la solución electrolítica produce una región espacial de carga, en donde las cargas producidas se puedan desplazar. Poniendo como ejemplo un semiconductor tipo “n” como se puede ver en la Fig.18 “a”, esta representa al semiconductor en equilibrio con el electrolito en la oscuridad ,pero al ser sometido a una radiación de fotones de luz produce que la región espacial de carga separe la cargas, promoviendo que los electrones se desplacen hacia el interior del semiconductor y que los huecos se presenten sobre la superficie del material ¹⁰ como se puede ver en la Fig.18 “b”.

La solución electrolítica contiene especies que pueden proporcionar un electrón (reductor) y los cuales estarán atraídos hacia los huecos de la banda de valencia que se han desplazados a la superficie, produciendo una reacción con este, por lo tanto, la transferencia electrónica será de la solución electrolítica hacia el semiconductor, lo que produce una reacción de oxidación¹¹.

La barrera de potencial presente entre la energía de fermi del electrolito redox y la banda de conducción del semiconductor está presente aun cuando se efectúa la incidencia de luz, lo cual haría imposible la transferencia de electrones de la solución hacia la banda de conducción, pero a diferencia de esta, no existe barrera para transferencia de huecos hacia la superficie del semiconductor, y en efecto permitir el paso de electrones de la solución hacia la banda de valencia del semiconductor como se puede ver en la Fig. 18 “b”.

En un semiconductor Tipo “n” no se tiene el mecanismo de transferencia antes mencionado cuando se encuentra en oscuridad, debido a que hay una cantidad menor de huecos en la banda de valencia que cuando hay luz, produciendo pocos portadores de carga que llegan a la interfase del sistema, los cuales producen las reacciones electroquímicas¹⁰. Cuando tenemos el proceso de iluminación en la interfase semiconductor tipo “n” – solución electrolítica, se produce una corriente positiva en la curva Corriente – Potencial, causado por el proceso de oxidación que se produce en la interfase¹⁰ (Fig. 18 ”b”).

Al aumentar la polarización en el semiconductor, cualquiera que sea la dirección (negativa o positiva), se pueden presentar 2 casos, que dependen de la ausencia o presencia de estados superficiales.

1.3.5.1. Estados Superficiales (Ausencia).

Cuando se empieza a polarizar negativamente (Fig. 18. “c”) el electrodo con respecto a la situación anterior, la caída de potencial en el semiconductor será menor, es decir la región espacial de carga disminuye, por lo tanto, el campo eléctrico interno es menos intenso, el desplazamiento de electrones y huecos producido por el campo será menos eficiente y la corriente que atraviesa la interfase disminuirá^{11,4}.

Si se sigue disminuyendo el potencial (zonas más negativas) impuesto al semiconductor, la curvatura de las bandas disminuye hasta ser anulado (la región espacial de carga desaparece Fig.18), entonces llegamos a la situación de banda plana (Fig.18 “d”), y las cargas se llegan a recombinar por completo, lo cual produce una fotocorriente nula⁴.

Al utilizar potenciales más negativos que el potencial de banda plana (Fig.18 “e”) la curvatura del potencial interno y de las bandas se invierten, lo cual provoca que las reacciones de oxidación que se produce en los huecos se anulen. Estas reacciones foto-inducidas se anulan por que aparece una barrera de potencial que se opone a la llegada de los huecos a la superficie¹⁰.

Los electrones de la banda de conducción son entonces desplazados hacia la superficie favoreciendo las reacciones de reducción como sucedía con el semiconductor en la oscuridad. La iluminación aumenta la concentración de portadores de carga, por lo tanto, para un semiconductor tipo “n” los electrones aumentan en un valor relativo, pero notoriamente menos importante que el número de huecos esto debido a su uso en la reacciones de reducción y la cantidad inicial de portadores de carga⁴.

$$\frac{\Delta p}{p} \gg \frac{\Delta n}{n} ; \Delta p = \Delta n$$

Siendo $\Delta p = \Delta n$ el número de pares electrón-hueco creados bajo la iluminación¹¹.

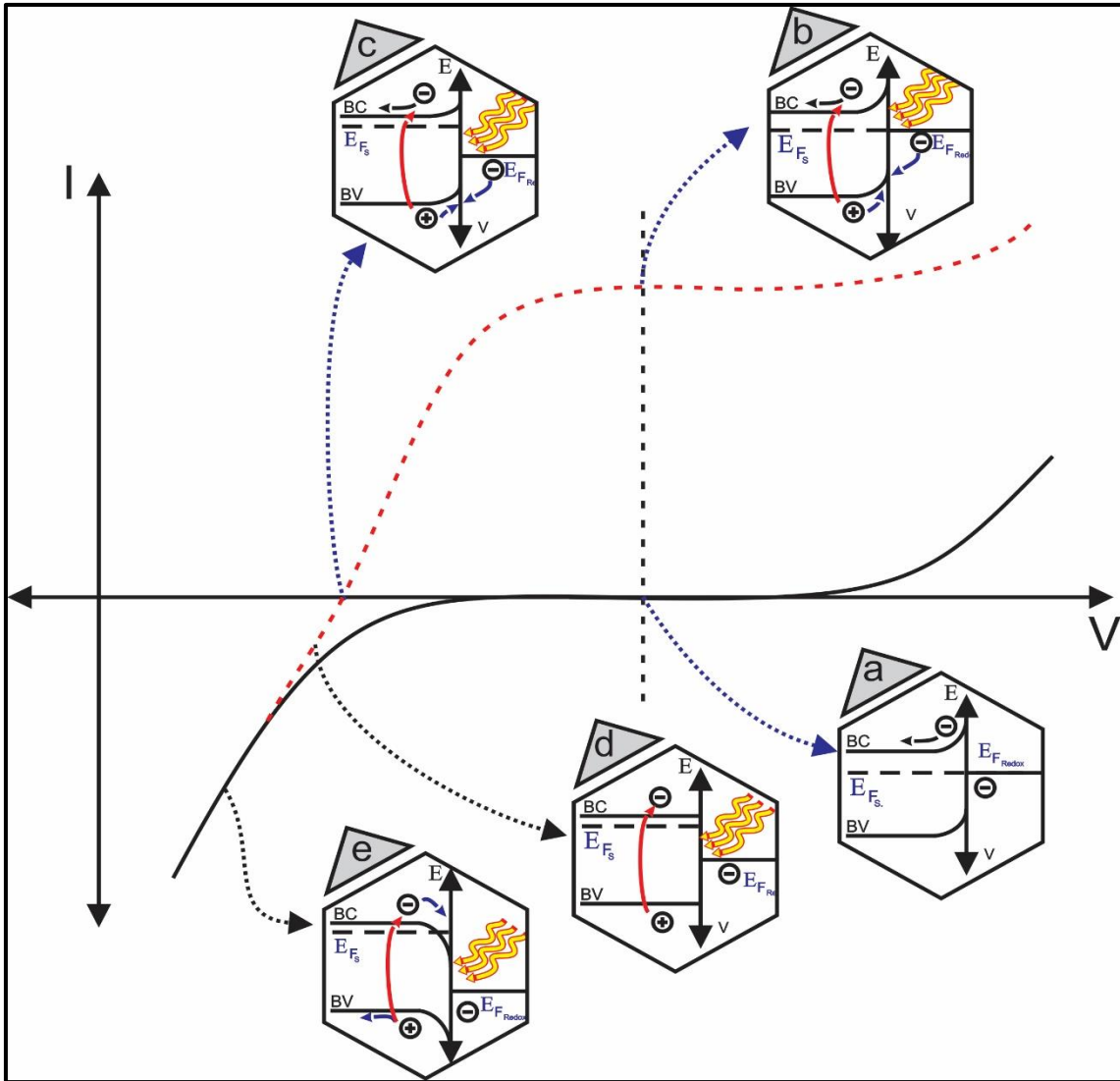


Fig. 18. Diagramas energéticos electrónicos en cada parte de una gráfica Intensidad Potencial con presencia de luz (líneas rojas punteadas) y en oscuridad (línea negra).^{11,34}

1.3.5.2. Estados superficiales (Presencia).

Cuando se llega al equilibrio en la oscuridad, el nivel de Fermi de la solución y del semiconductor están alineados en el diagrama energético-electrónico, en una energía correspondiente al nivel de la cupla redox en solución (Fig. 19. “a”).

Cuando se ilumina el electrodo produce que el campo eléctrico en la región espacial de carga separa estas cargas de signos opuestos y los huecos son desplazados hacia la superficie, en este caso pasan por un intermediario que son los estados superficiales, los cuales regulan la reacción con electrones proveniente de la solución³¹ (el electrodo está en equilibrio de la cupla redox), esta situación se observa en la Fig. 19. “b”.

Polarizando el electrodo negativamente con respecto a la situación de equilibrio, ocurre lo contrario al caso con ausencia de estados superficiales, la curvatura de las bandas en la región espacial de carga no cambia, los huecos son desplazados, de la misma manera, hacia la interfaz donde van a reaccionar con los electrones provenientes de la solución (en el caso donde el material no sea estable podemos provocar la degradación del material)¹⁰.

En el caso de la Fig. 19. “c” el semiconductor está en el potencial en el cual inicia la fotocorriente (donde el potencial redox del electrolito de la solución se iguala al cuasi nivel de fermi de los huecos producidos, es decir como un cuasi equilibrio energético), pero este es diferente del potencial de banda plana, ya que, a pesar de la polarización, la curva de las bandas se mantiene aún como en el estado de equilibrio.

A potenciales más negativos (Fig.19 “d”) permite que los electrones de la banda de valencia puedan intercambiar electrones hacia la solución ya que el nivel de fermi de la solución esta por debajo de esta, produciendo reacciones en dirección opuesta, con respecto a la Fig. 19 “b”, es decir se producen reacciones de reducción¹⁰.

Si se polariza lo suficientemente positivo (manteniendo constante la curvatura de las bandas) al electrodo, se obtendrá la Fig.19. “e” donde no hay más barrera energética que se oponga al intercambio de electrones a través de la banda de conducción (oxidación)¹⁰, ya sea en la oscuridad o bajo iluminación, es decir el electrodo se comportaría como un metal.

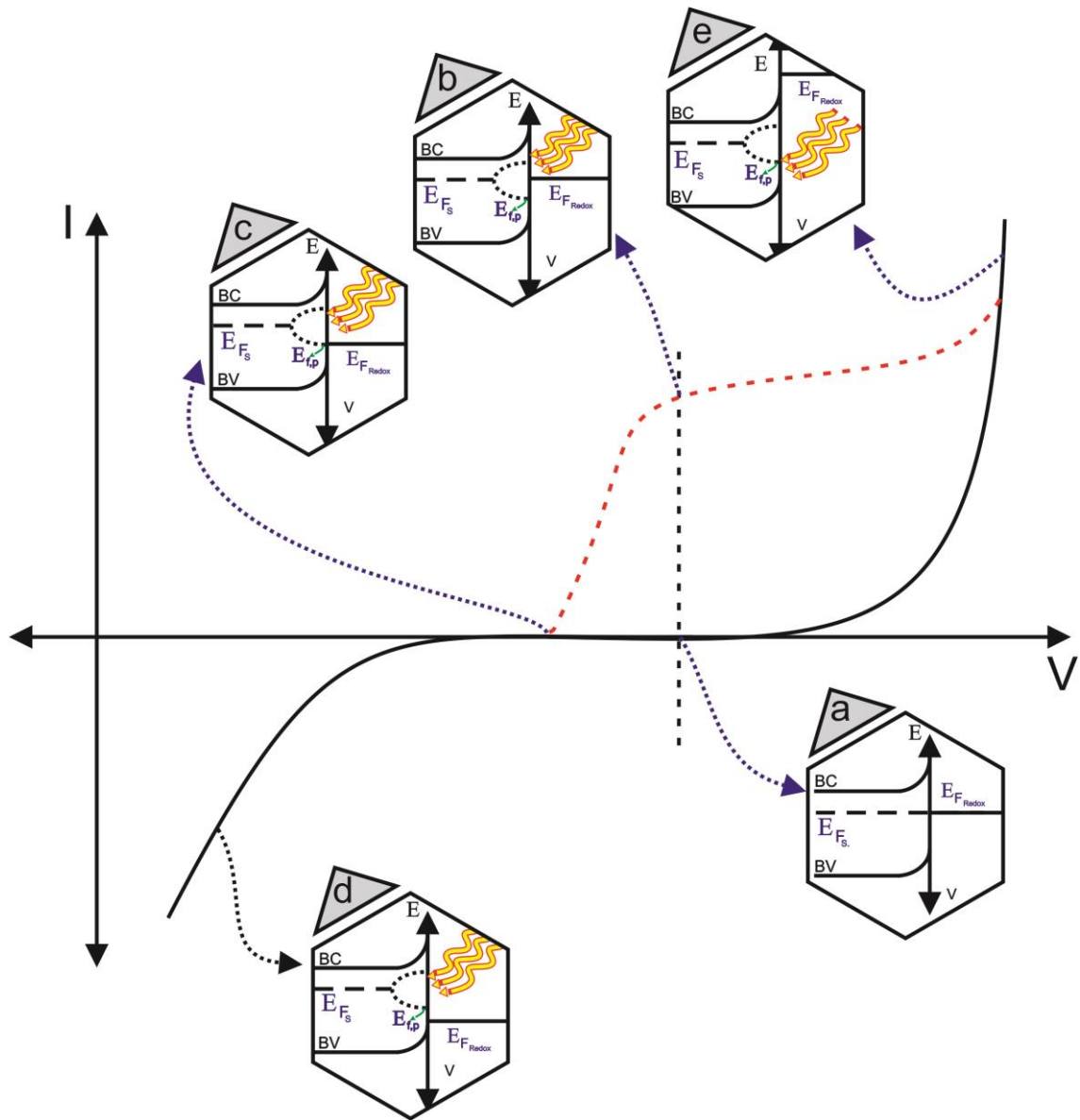


Fig. 19. Diagramas energéticos electrónicos en cada parte de una gráfica Intensidad Potencial con presencia de luz y estados superficiales (líneas rojas punteadas) y en oscuridad (línea negra).^{10,11,34}

2. ESTADO DEL ARTE.

2.2. Síntesis de Películas Delgadas.

Las películas delgadas han sido el trabajo de investigación durante estos últimos años, en los cuales se han desarrollado diferentes métodos de síntesis como la deposición química de vapor (CVD)^[39], Magnetón Sputtering ^[40], Spray Pyrolysis^[41], Sol-Gel ^[42] y el método electroquímico^[43], dentro de estas las dos últimas son las que más se ha estado trabajando debido a su bajo costo y la facilidad en el cambio de morfología de las películas.

Se han desarrollado películas en base a óxidos metálicos en diversas aplicaciones, dentro de las cuales resaltan el uso de óxidos de cobre para la electroreducción y fotoelectroreducción de CO₂ y los calcogenuros de Bismuto para la fotoreducción de CO₂.

Dentro de estos calcogenuros, uno ha suscitado el interés para la investigación:

2.3. Seleniuro de Bismuto (Bi₂Se₃)

Los seleniuros metálicos han tomado gran importancia debido a sus inusuales propiedades estructurales (nanovarillas fotoluminiscentes que se diferencia de otras estructuras) ^[44], ópticas(Absorción en gran rango del visible) ^[45] y electrónicas(Termo conductores) ^[46].

Los seleniuros metálicos en forma de películas delgadas son prominentes materiales para la conversión fotoeléctrica ,debido el alto coeficiente de absorción y su energía de banda prohibida modificable para la absorción en la región visible.^[47]

El seleniuro de bismuto es un semiconductor tipo “n” del grupo de los calcogenuros tipo V/VI con un band Gap en bulk de 0.3 eV^[48] lo cual es adecuado para aplicaciones en dispositivos ópticos y fotosensibles ^[49], El Bi₂Se₃ es un semiconductor con una banda prohibida muy estrecha, y de estructura cristalina tipo Tetradimita ^[50]. Se ha reportado la variabilidad de esta banda prohibida debido a que puede ser incrementado significativamente cuando pasa a tamaños nanométricos (nanohojas) que es estimado a 1.57 eV^[50] en comparación del material en bulk que es aproximadamente 0.3 eV. Los cristales de calcogenuros V-VI muestran formaciones de defectos de antisitios (ubicación anómala de un átomo en el sitio cristalino de otro) debido a la polaridad de los átomos en la estructura. La presencia de defectos antisitios resulta del exceso del catión (Bi) en los cristales de calcogenuros tipo V-VI debido a que estos calcogenuros no son estequiométricos. La

disminución de la polaridad del enlace incrementa los defectos antisitios^[51].

El cambio estructural del Bi_2Se_3 a partir de dopajes con defectos antisitios de Bi (exceso de Se) generan materiales tipo “p” y con defectos antisitios de Se (exceso de Bismuto) generan materiales semiconductores tipo “n”.^[51]

Se han venido desarrollando diferentes métodos de síntesis, entre ellas tenemos:

Por MOCVD (deposición de vapor químico metalorgánico) a partir de Trimetilbismuto (TMBi) y Ditertiaributilseleniuro (DTBSe).^[48] Mediante una ruta química en solución orgánica usando como precursores el acetato de bismuto, etilamina y selenio en polvo.^[52]

También puede obtenerse por microondas en la síntesis en forma de nanomateriales^[50], deposición de baño químico (CBD)^[53]. Esta síntesis ha sido realizado mediante el uso de un baño de deposición a partir de una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y Trietanolamina (TEA) en la cual se hace reaccionar con dimetilselenourea y Na_2SO_3 , dando como resultado que las películas con menor espesor de capa aumentaba su banda prohibida de 1.06 eV (0,15 μm de espesor) a 1.70 eV (0.09 μm de espesor), la velocidad de crecimiento del espesor de la película aumenta con la temperatura de reacción.^[54]

Mediante la electrodeposición se ha podido sintetizar Bi_2Se_3 en forma de películas delgadas^{[55],[56]}, dentro de esta técnica se ha demostrado que utilizando Polianilina (PANI) en la solución electrolítica producen cambios en sus propiedades eléctricas. Este procedimiento produce un aumento de energía de la banda prohibida de la película electrodepositada sin Polianilina de 2.35 eV en a 2.5 eV esta última con la mayor cantidad de Polianilina. El aumento de la concentración de Polianilina muestra que la cara cristalina (015) tiene mayor intensidad (siendo así la cara cristalina preferencial) lo que no se produce en la películas que no contiene Polianilina en la cual no aparece esta cara cristalina, siendo la cara preferencial en este caso la (104) mientras que la cara (015) casi no es visible, evidenciando que la Polianilina tiene caras preferenciales que no deja crecer en el proceso de la electrodeposición.^[57]

2.4. Óxido Cuproso.

El óxido cuproso Cu_2O tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) llamada cuprita, donde cada átomo de oxígeno está coordinado a 4 átomos de cobre y cada átomo de cobre a 2 átomos de oxígeno como se observa en la figura 20. Es un semiconductor tipo p^[58].

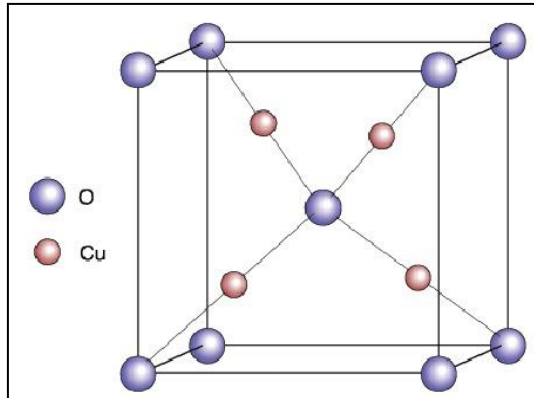


Fig. 20. Estructura cristalina del Cu_2O .^[59]

La síntesis de óxido cuproso en forma de películas delgadas se ha venido desarrollando, utilizando diferentes técnicas de síntesis como:

- La ruta química a partir de tartrato de cobre, glucosa y Polivinilpirrolidona (PVP), o la electrodeposición en medio orgánico a partir de acetonitrilo y tetrahidrofurano como solventes y bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como electrolito de soporte, con un electrodo de cobre como trabajo, de los cuales al disminuir el tamaño de partícula permite observar el aumento de la banda prohibida.^[60]

Mediante síntesis electroquímica en medio acuoso tenemos:

- A partir de un baño de acetato, variando el potencial de -200 mV a -900 mV vs electrodo de calomel saturado (SCE), se ha encontrado que la formación de Cu_2O policristalino está en el rango de potencial de -200 mV hasta los -300 mV, a partir -400 mV se presenta la formación de Cu^0 y Cu_2O depositándose a la vez, cuando llega a los -700 mV se observa la formación total de Cu^0 producto de la reducción de toda la película, entre todas estas regiones se ha encontrado que la mejor fotorespuesta se dio a -400 mV vs SCE.^[61]
- A partir de Ácido Láctico y Sulfato de cobre, ajustado a pH 12 con NaOH, electrodepositándose a -0.4V vs. Ag/AgCl durante 30 min a 60 °C se pueden obtener películas de Cu_2O .^[62]

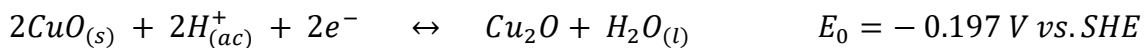
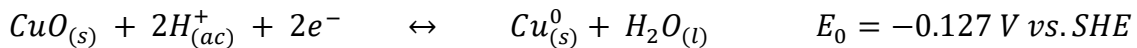
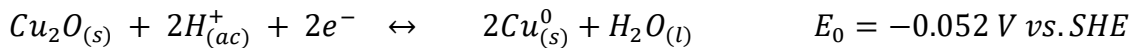
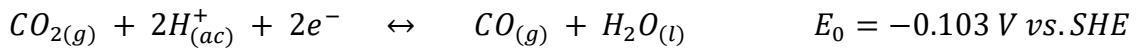
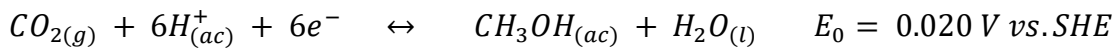
2.5. Productos a partir de la reducción de CO_2 .

La típica producción de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 a temperatura altas (400K-800k) y presiones altas (2-12 MPa)^[63] ha motivado la búsqueda de nuevos métodos

de síntesis. Los procesos electroquímicos ofrecen en este punto una mejora al trabajarse a condiciones ambientales.

La hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2) para producir metanol es ligeramente exergónico ($\Delta G^0 = -4.1 \text{ Kcal/mol}$) y la producción de metano es más alta aún ($\Delta G^0 = -31.3 \text{ Kcal/mol}$), por lo cual se considera que se necesitará mayor potencial de reducción para la formación de metano que para la producción de metanol.^[64]

El potencial formal para la reducción de CO_2 hacia CH_3OH ocurre a 20 mV positivos vs. electrodo estándar de hidrógeno (SHE), mientras que los óxidos de cobre son reducidos a potenciales más negativos como se ve en las reacciones siguientes^[65]



Entre los caminos que se tiene para reducir y producir materiales a partir del CO_2 se puede observar en la Fig.21.

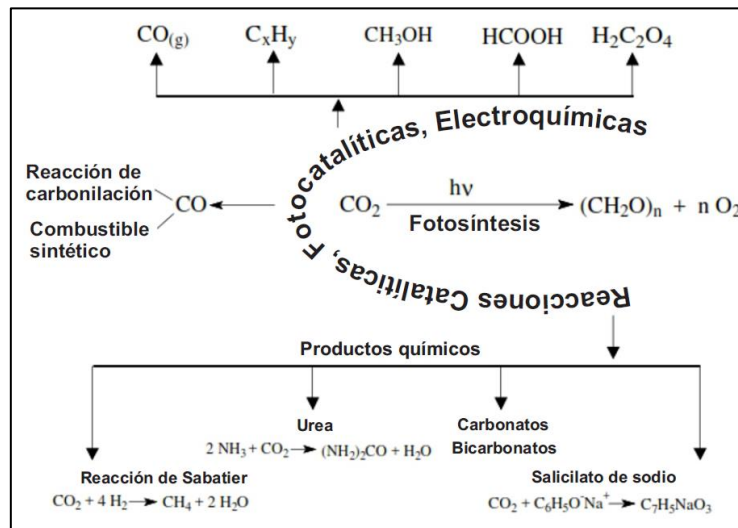


Fig. 21. Caminos de producción de materiales a partir de las reacciones catalíticas, fotocatalíticas y electroquímicas del CO_2 .^[64]

Entre los métodos que se han venido desarrollando en los últimos años para la reducción de CO_2 tenemos:

2.5.1. Fotocatálisis.

La reducción fotocatalítica de CO₂ mediante semiconductores ha sido desarrollado en los últimos años. Entre los materiales utilizados para este proceso tenemos:

El sulfuro de bismuto sobre nanotubos de dióxido de titanio (Bi₂S₃/TiO₂), partiendo del polvo de TiO₂(previamente sintetizada mediante reacción hidrotérmal) con el cual se realiza la precipitación directa del Bi₂S₃. La acción fotocatalítica se evidenció en la reducción de CO₂ a metanol (CH₃OH) utilizando luz visible (propiedad que le otorga el Bi₂S₃). Mediante esta síntesis se ha reportado datos sobre la adsorción de CO₂ sobre TiO₂ (0,269 mmol/g a 1 atm) , además, este compuesto tiene un gran rendimiento en la formación de metanol (224,6 μmol/g, durante 5h) siendo 2,2 veces más en comparación con solo los nanotubos de TiO₂.^[66]

El vanadato de bismuto (BiVO₄) es un material que tiene una buena respuesta a la luz visible. Sintetizado mediante método térmal y asistido con microondas a partir de las sales de Bi(NO₃)₃ y NH₄VO₃, este material ha tenido una gran respuesta en la formación de etanol a partir de la fotoreducción de CO₂, esto debido a que las especies intermediarias C-1 (especies de un carbono) se anclan en los centros metálicos de bismuto, y provocan la dimerización para la obtención de etanol, siendo la estructura monoclinica la más eficiente a comparación de la estructura tetragonal.^[67]

El bismutato de sodio (NaBiO₃) es compuesto que se ha sintetizado mediante diversas técnicas (deshidratación, precipitación sol, y el método hidrotérmal) este material exhibe propiedades que dependen del método de síntesis, presenta una banda prohibida de 2,3 eV por lo cual absorbe gran parte del visible. De los métodos antes expuestos el que mejor respuesta dio en la fotoreducción de CO₂ hacia metanol fue el método sol-gel(mejor rendimiento).^[68]

El oxioduro de bismuto (BiOI) es un compuesto que contiene vacancias de oxígeno con una cara cristalina preferencial [001], el efecto del tamaño (disminución del tamaño a nanohojas con diámetros de 300 nm y espesores de 3 nm) produce una mejora entre el bulk y las nanohojas. Este material absorbe la luz visible y parte del infrarrojo cercano, obteniéndose buenos resultados en la formación de CH₄ y CO al incidir en la región visible (700-420 nm) y en el cercano infrarrojo (>700 nm) siendo más efectivo a la fotoreducción de CO₂ en esta zona para el BiOI en forma de nanohojas.^[69]

Los compósito de ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ tienen una alta actividad en la formación de CH₄ en la

fotoreducción de CO_2 , en comparación con el ZnGa_2O_4 y el Ga_2O_3 por separado. Además, el compuesto mejora la separación electrón-hueco fotogenerados que provocan la disminución de la fotocatalisis. Esto comprueba que la formación de heterojunciones puede producir una alta eficiencia fotocatalizadora.^[70]

Se ha obtenido la conversión fotocatalítica de CO_2 en CH_4 mediante el uso de nanoesferas huecas de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y tienen una gran eficiencia al irradiarle luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$), esto debido a la formación de heterojunción p-n en el compuesto, lo que suprime la recombinación provocada por la fotogeneración de electrones y huecos.^[71]

Se han realizado trabajos utilizando una celda fotocatalítica para la reducción de CO_2 , en la cual se trabajó con un cátodo de Cu_2O (a partir de un electrodo de cobre) y un ánodo de TiO_2 (nanovarillas) utilizando una solución de KHCO_3 0.1M saturada con CO_2 , la cual tuvo como resultado la producción de metano (CH_4) en mayor cantidad, monóxido de carbono (CO) metanol (CH_3OH) e Hidrogeno (H_2), todo esto se produjo bajo la acción de una irradiación de 100 mW/cm^2 a partir de una lámpara simuladora de luz solar (AM 1.5G) durante 3 h.^[72]

El Bi_2S_3 es un calcogenuro de bismuto que ha sido estudiado en la fotoreducción de CO_2 , modificando su tipo de estructuras. Producen formiato de metilo (HCOOCH_3) en una solución de metanol saturada con CO_2 e iluminado con una lámpara Uv de vapor de mercurio, siendo la estructura de mejor actividad fotocatalítica las microesferas.^[73]

El molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6) es otro ejemplo de un material a base de Bismuto que ha sido usado para la fotoreducción de CO_2 utilizando luz visible, mostrando una alta eficiencia fotocatalítica para producir metanol y etanol ($24,8$ y $18,8 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ respectivamente) sin utilizar electrolito en el medio.^[74]

2.5.2. Electrocatálisis.

Un eficiente proceso electroquímico podría desarrollar la síntesis de hidrocarburos a partir de CO_2 y ser un suministro de energía, en los últimos años se han desarrollado diferentes electrocatalizadores, entre los cuales están el cobre (0), que tiene la capacidad de mejorar la conversión catalítica en medio acuoso de CO_2 para formar hidrocarburos. Entre los productos formados (Fig.22) utilizando electrodos de cobre se encuentran el metano (CH_4) y el etileno (C_2H_4), cuya producción aumenta al utilizar potenciales fuertemente catódicos, a menores potenciales negativos se han encontrados derivados oxigenados de hidrocarburos como el ácido fórmico (HCOOH) y el monóxido de carbono (CO) además de la producción de Hidrogeno (H_2). Es interesante que no se encuentre presente la formación de metanol

CH₃OH, que comúnmente es sintetizado en presencia de CO₂, CO e H₂ a altas temperaturas.^[75]

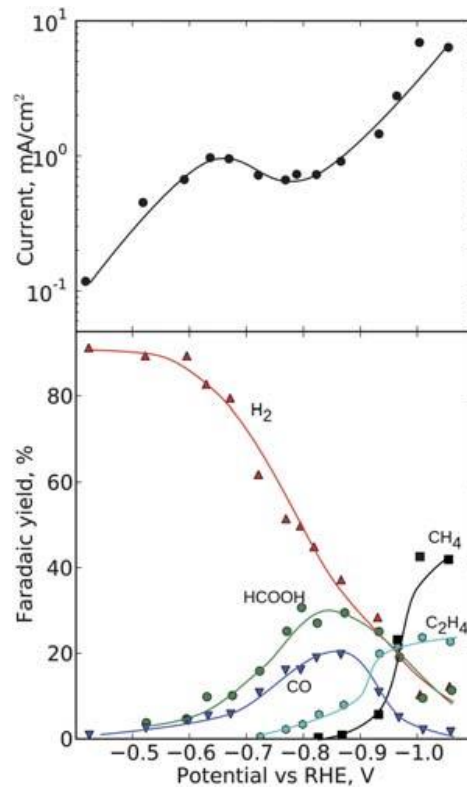


Fig. 22. Distribución de productos y corriente total en función al potencial aplicado vs. RHE, en la reducción electroquímica de CO₂ en electrodo de cobre con una solución de 0.1M de KHCO₃ (pH 6.8).^[76]

Los cátodos de cobre están entre los más eficientes y selectivos catalizadores para producir hidrocarburos a partir de la reducción electroquímica de CO₂. Mediante espectroscopía de rayos X (XAS) se ha demostrado que los nanocubos de cobre tienen un alto selectividad de etileno sobre metano en la región de potenciales negativos (-0.6V vs. RHE) en medio básico (pH=13), utilizando la electrodeposición como método de síntesis, partiendo de la oxidación de un electrodo de cobre y su posterior reducción para formar nanocubos de Cu en la superficie del electrodo.^[77]

Mediante la oxidación de un electrodo de Cobre (altas temperaturas, con flujo de aire corrosivo (HCl)), la formación de una película de Cu₂O mediante electrodeposición y la anodización de un electrodo de Cu a 1.25V, se han realizado comparaciones en la electroreducción de CO₂ usando un rango de potencial de -1.0 a -1.9 V vs. SCE, utilizando una solución de KHCO₃ 0.5 M, en las cuales se encontró que los mejores resultados frente a

la conversión a metanol ($\frac{43\mu\text{mol}}{\text{cm}^2\text{h}}$ y una eficiencia Faradaica de 38%) se encuentran con la película de Cu_2O formada por electrodeposición, entonces el tipo de síntesis de este óxido juega un rol importante en la producción de CH_3OH .^[65] siendo el paso importante la formación del radical metóxido como se aprecia en la Fig.23.

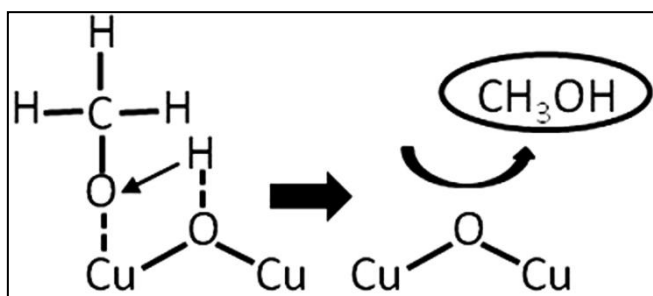


Fig. 23. Mecanismo de formación de metanol en electrodos de Cu_2O .^[65]

Kas, R. y colaboradores^[78] encontraron que la formación de una película de Cu_2O sobre electrodos de cobre produce una alta velocidad de formación de etileno (C_2H_4) sobre metano (CH_4) (alrededor de 8 ó 12 veces más), cuando el espesor de la capa de Cu_2O es mayor (relacionándolo con la rugosidad de la película) trabajándose a -1.1 V en todo el proceso. Además, encontraron que el pH en la superficie se vuelve muy básico (pH 11) en la formación de etileno y metano en comparación al pH de la solución (pH=7).

Chen, Y. y colaboradores sintetizaron óxido de estaño (SnO_x) en forma de película sobre un electrodo de estaño para la reducción de CO_2 . Esta fue evaluada en solución de NaHCO_3 saturada con CO_2 , realizándose una comparación con los electrodos de Sn^0 , el cual tiene el inconveniente de formar H_2 a bajos potenciales. La reducción de CO_2 se evalúa a -0.7V vs RHE con una densidad de corriente entre $0.4\text{-}0.6\text{ mA/cm}^2$, y los principales productos formados son el ácido fórmico (HCO_2H) y CO , aunque con bajas eficiencias faradaicas.^[79]

La reducción de CO_2 se ha realizado también utilizando óxido de oro a partir de la oxidación de un electrodo de oro, el cual exhibe una alta selectividad en la formación de CO a partir de CO_2 en solución acuosa, realizándose estudios electrocinéticos demostrando la estabilización del intermediario CO_2^- en la superficie de los electrodos oxidados de oro.^[80]

2.5.3. Foelectrocatalisis.

El sulfuro de indio y cobre (CuInS_2) es un material utilizado en la reducción

fotoelectroquímica del CO₂ hacia metanol. La síntesis en forma de películas delgadas, se hace mediante electrodeposición sobre vidrio conductor (ITO), estas películas se usan en forma catódica en la celda para la fotoreducción de CO₂. El metanol es producido con una eficiencia faradaica de 97 % a -0.54 V vs. SCE. Esta gran eficiencia se obtiene luego de agregar piridina (10 mM) en la reacción.^[81]

La reducción fotoelectroquímica de CO₂ con CuO/Cu₂O ha venido desarrollándose en los últimos años. Se han desarrollado nanovarillas de Cu₂O, partiendo de un electrodo de cobre y por oxidación termal como primer paso (formación de CuO) y luego por electrodeposición (formación de Cu₂O), se obtienen películas de CuO/Cu₂O. La fotoreducción de CO₂ se obtiene aplicando -0.2 V vs. SHE con una solución saturada de CO₂ conteniendo Na₂SO₄ como electrolito de soporte y sin utilizar ningún co-catalizador. El área superficial es crucial para la mejora de la eficiencia en la generación de metanol, produciendo una eficiencia Faradaica del 95%.^[82]

Se han utilizado semiconductores tipo p como el GaP para la síntesis de metanol a partir de la fotoreducción de CO₂ mediante el uso de un co-catalizador como la piridina para obtener eficiencia faradaicas de alrededor del 90% a bajos potenciales negativos (-0.20V a -0.5V).^[83] La fotoelectrocatalisis en la reducción de CO₂ en solución acuosa mediante el uso de electrodos de Cu/Cu₂O y una fuente de luz UV, ha permitido obtener datos interesantes de cómo afecta el pH, el potencial y el tipo de electrolito de soporte utilizado. En estos avances se encuentra que la máxima foto conversión de CO₂ hacia metanol se da a pH 8 cuando se trabaja en medio alcalino, siendo el pH 10 donde se obtiene la primera presencia de etanol en la solución. El potencial es otra variable para obtener mayor cantidad de metanol. Se realizaron experimentos aplicando un rango de potencial de 0.2V a -0.4V para la reducción de CO₂, siendo el potencial +0.2V el que obtiene mayor cantidad de metanol en la reducción de CO₂. Los electrolitos usados también tienen un efecto en la producción de metanol, se compararon dos electrolitos el NaHCO₃ y el Na₂CO₃ por separado y juntos, obteniéndose una mayor selectividad en la producción de metanol cuando se juntan los dos electrolitos a una concentración de 0.1M cada uno.^[84]

Tabla 1. Trabajos realizados para producción de metanol a partir de CO₂.

Nº de Refer.	Autores	Año	Método de Síntesis	Metanol obtenido (µM.cm ⁻² .h ⁻¹)	Material sintetizado
[85]	Xu, Y. et al.	2017	Recubrimiento giratorio al vacío	43.6	TiO ₂ funcionalizado con nanopartículas de Pd y ligandos orgánicos
[86]	Yang, Z. et al.	2017	Hidrotermal	341.6	Nanovarillas de SnO ₂ sobre nanotubos Fe ₂ O ₃
[87]	Zheng, J. et al.	2019	Electroquímico y síntesis Hidrotermal	526.7	SnO ₂ /InP sobre nanotubos de TiO ₂
[88]	Wang, J. et al.	2019	Síntesis Solvotermal e Hidrotermal	12.5	Bi ₂ WO ₆ /BiOCl
[89]	Xia, S. et al.	2016	Co-precipitación	257.7	Compósitos de Ti/ZnO-Fe ₂ O ₃
[90]	Hasan, M. R. et al.	2015	Hummer y sol-gel	255	Oxido de grafeno reducido/TiO ₂ dopado con CuO
[91]	de Brito, J. F. et al.	2019	Electroquímica	170.8	Capa difusora de gas modificada con Cu ₂ O
[92]	Dong, Y. et al.	2019	Dip-Coating	55.5	TiO ₂ modificados con porfirinas y nanopartículas de Pd
[93]	Trabajo de la tesis	2020	Electrodeposición y Baño químico	455	Cu ⁰ /Bi ₂ Se ₃ -Se/Cu ₂ O

3. OBJETIVOS GENERALES.

Evaluar la reducción de CO₂ en función a la formación de derivados oxigenados de hidrocarburos, utilizando electrodos heteroestructurados tipo p-n (Cu₂O-Bi₂Se₃) por métodos fotoelectroquímicos.

4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar fotoelectrodos semiconductores tipo p (Cu_2O), mediante la técnica de electrodeposición y baño químico.
2. Sintetizar fotoelectrodos semiconductores tipo n (Bi_2Se_3), mediante la técnica de electrodeposición.
3. Sintetizar fotoelectrodos semiconductores tipo n-p ($\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$), mediante la técnica de electrodeposición y baño químico.
4. Evaluar los tipos de productos obtenidos en la fotoelectroreducción de CO_2 en medio acuoso con las técnicas de Cromatografía Gaseosa y Líquida, utilizando una lámpara UV-Vis.

5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El CO₂ es uno de los principales gases que producen el efecto invernadero, resultado de la actividad del hombre en el planeta, lo cual causa el calentamiento global y el cambio climático^[94]. La emisión de gases de efecto invernadero ha sido proyectado en un crecimiento de alrededor del 50% del 2012 al 2050, mientras que la emisión de CO₂ por el consumo de energía convencionales alcanzarían el 70 %, esto fue reportado en la OECD Environmental Outlook to 2050^[71]. Como se conoce, los combustibles fósiles son fuentes de energía no renovable los cuales al emitir el CO₂ producto de la combustión de estos, aumentan el efecto invernadero^[95]. La excesiva utilización de combustibles fósiles acompañada a la vez con la alta cantidad de emisiones de CO₂ ha llevado a que la energía global y el medioambiente entren en una crisis^[96].

Entonces, surge la necesidad de encontrar tecnologías de mitigación de este problema, en la cual los nuevos almacenamientos de carbono y su posterior utilización son pieza clave en la investigación de estos temas, que han sido desarrollados en las últimas dos décadas^[71].

Dentro de estos trabajos de investigación, se ha iniciado un tema en auge en estos últimos años en el cual se plantea que: “El CO₂ resultante puede ser otra vez convertido en un compuesto de hidrocarburo y sus derivados oxigenados con valor agregado como el CH₄ y el CH₃OH, lo cual le daría un mejor aprovechamiento a la forma de disminuir la cantidad de CO₂ en el ambiente”^[95].

El desarrollo de la fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis en la reducción de CO₂ utilizando como fuente de energía la luz solar, puede ser una de las vías más eco-amigables en la disminución de las concentraciones de CO₂ en el ambiente^[96].

Sin embargo, la fotoreducción de CO₂ en medio acuoso tiene desventajas debido a su baja eficiencia Faradaica (EF), baja selectividad de productos carbonosos (alcoholes, cetonas o aldehídos) y poca solubilidad de CO₂ en este medio, produciendo factores limitantes al momento de la reducción.

Entre los fotocatalizadores, se encuentra el TiO₂ que ha sido extensamente utilizado en la reducción fotocatalítica de CO₂, pero tiene un inconveniente debido a que presenta una banda prohibida grande (3.03 eV para rutilo y 3.18 eV para anatasa) y solo absorbe el 5 % de la luz solar^[97], siendo esta la región UV. Entonces, se plantea la opción de trabajar con semiconductores con una banda prohibida menor (absorción en la región visible) y que pueda aplicarse un potencial de reducción para producir derivados oxigenados de hidrocarburos

.Dependiendo el material y el potencial aplicado, podemos obtener diferentes productos como alcoholes, aldehídos y cetonas , dentro de estos materiales tenemos estructuras a base Bismuto (Bi_2S_3 ^[97], BiOCl ^[98], Bi_2WO_6 ^[99]) y los óxidos de Cobre I y II ^[100] siendo todos estos tipo p .

6. HIPÓTESIS

La síntesis electroquímica de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ mejorarían el proceso de fotoelectroreducción de CO_2 en solución, debido al carácter fotocatalítico y redox de su superficie, formando derivados oxigenados de hidrocarburos como el metanol, aldehídos, cetonas entre otros, además de tener un bajo costo de síntesis de estos materiales.

7. JUSTIFICACIÓN

7.1. Social.

Siendo el Perú un país con una alta producción minera(3° en Bismuto,7° en Selenio y 2° en Cobre a nivel mundial^[101]), se puede obtener los recursos necesarios para sintetizar los materiales que se necesitan en la fotoreducción del CO_2 en medio acuoso, ya que el aumento industrial en el Perú se está iniciando, lo cual trae consigo una preocupación en la forma de cómo se va a remediar el aumento de las emisiones de CO_2 al ambiente; además , se ha empezado a ver el gran volumen vehicular en la ciudades principales del Perú aumentando el uso de combustibles fósiles y que provocan un aumento en la emisión de este gas al ambiente. Por ejemplo, solo en Lima Metropolitana se estima una emisión de 4 millones de Toneladas al año y que para el 2030 aumentará hasta los 7 millones de Toneladas, esto tiene que ver con la problemática del aumento del parque automotor en Lima Metropolitana solamente ^[102]. En provincias la actividad industrial y minero-metalúrgica aumentaría la emisión de este gas de efecto invernadero en el País.

7.2. Técnica.

El uso de películas semiconductoras conteniendo heterojunciones posibilita el aumento de la conversión fotónica a electrones y la mejora en la conducción eléctrica en el sistema. Al utilizar películas de Bi_2Se_3 (semiconductor tipo n) se producirá un aumento en el rango de absorción de la luz y un aumento de la conductividad del Cu_2O (semiconductor tipo p), el cual estará presente en el exterior del film, debido a que su uso como fotoreductor de CO_2

es muy conocido. Estos dos materiales unidos forman una heterojunción n-p provocando la separación de los portadores de carga (huecos y electrones), mejorando el transporte de electrones a la superficie, esto puede ser explicado a partir de los siguientes mecanismos:

La conversión directa de CO₂ hacia el producto más cercano de reducción, el monóxido de carbono (CO), envuelve la ruptura del doble enlace C=O, el cual requiere la absorción de 187 kcal/mol, es decir, la energía equivalente de aproximadamente 8 eV, correspondiendo a una longitud de onda de radiación de 150 nm. Esto indica que la región de luz visible (400-700nm) no es suficiente para producir esta ruptura de enlace. Si la activación se diera a través de la adición de un electrón con la consecuente formación del anión radical $CO_2^{\cdot-}$, entonces incidiendo fotones de longitudes de onda ubicadas en el región visible podría producir la reacción, ya que el potencial de reducción monoeléctrica del CO₂ es de 1.9 V vs. SHE, lo cual corresponde a la longitud de onda de 630 nm. Esto puede ser suficiente para la inserción de un electrón en el LUMO del CO₂, siempre que se tenga un agente reductor absorbente de luz que tenga una distancia apropiada para el efecto de tunelaje con el CO₂.^[103]

La reducción de CO₂ es posible a través de la luz visible, la corriente y el potencial eléctrico aplicado a una celda fotoelectroquímica, utilizando cátodos semiconductores tipo "p" los cuales son activados por acción de la luz provocando la transferencia sucesiva de electrones de la banda de conducción hacia el LUMO del CO₂.^[103]

Las principales ventajas de la fotoelectroquímica en la transformación del CO₂ son el fino control sobre la corriente eléctrica, el potencial aplicado y la baja temperatura de operación.^[103]

El proceso de fotoreducción de CO₂ (ver Fig.24) sobre los semiconductores envuelve 3 pasos:

- 1^{ero} Los electrones son excitados de la banda de valencia hacia la banda de conducción del semiconductor bajo irradiación, dejando igual número de huecos en la banda de valencia.
- 2^{do} Los electrones y huecos resultantes migran hacia la superficie del semiconductor.
- 3^{ero} Los electrones y huecos reaccionan con el CO₂ y el H₂O que están en la superficie, los electrones fotogenerados pueden reducir el CO₂ hacia hidrocarburos y sus derivados oxigenados y los huecos pueden oxidar H₂O para generar O₂.^[95]

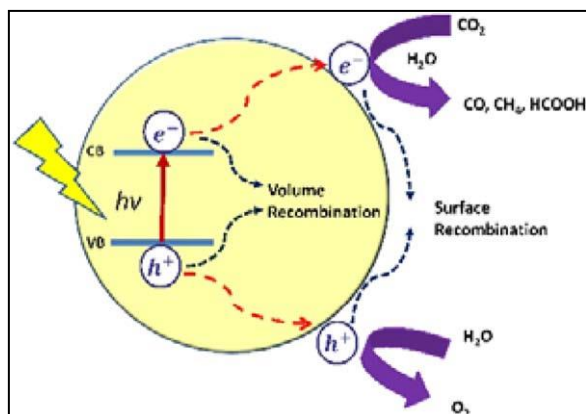


Fig. 24. Esquema de la fotocatalisis realizada para fotoreducción de CO_2 a hidrocarburos y sus derivados oxigenados.^[95]

La Fig.25 muestra los diagramas de energía libre, para la formación de H_2 , HCOOH , CO y CH_4 a partir del CO_2 , en el eje X se presenta la transferencia de un par electrón - H^+ (protón). En la parte “A” se muestra el camino para la producción de H_2 , cuando el CO_2 no participa en la reacción (bajo potencial (-0.03V)) lo que corrobora la Fig. 22 que a menores potenciales hay mayor producción de Hidrógeno, aunque este punto es diferenciado ya que experimentalmente difiere a zonas más negativas igualmente para los otros productos, esto probablemente por los OH^- adsorbidos en el electrodo metálico, y que a un potencial de -0.3 V son desorbidos e iniciarían la evolución de H_2 .^[75]

En la parte “B” se ve el camino que tiene la adsorción de CO_2 y la interacción con el par H^+ - electrón para formar especies carboxílicas, produciendo en un segundo paso la adsorción de un segundo protón (H^+) formando el ácido fórmico, realizándose a -0.41 V de acuerdo con el modelo. Una reacción secundaria en el mismo estado se representa en la parte “C” donde se produce el radical carboxílico, pero en la siguiente etapa el hidrógeno adsorbido no reacciona con el carbono adsorbido sino con el mismo oxígeno protonado inicialmente lo que formaría los productos secundarios H_2O y CO .^[75]

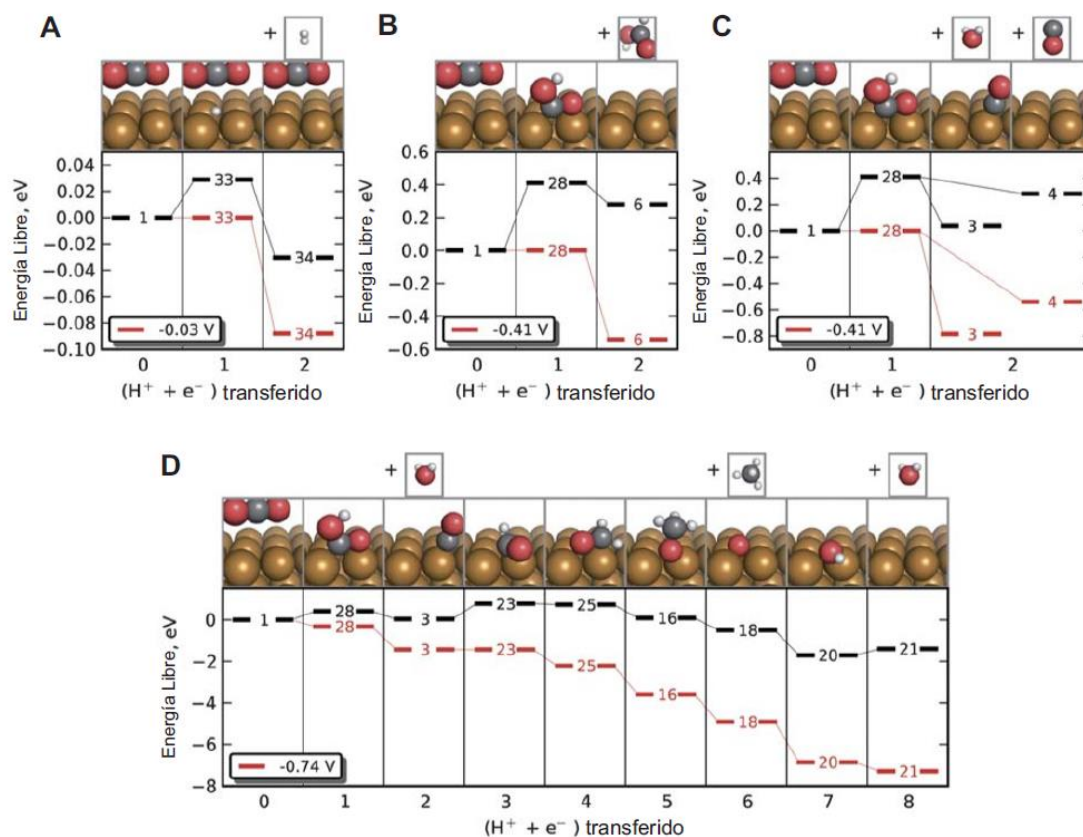


Fig. 25. Diagrama de energía libre calculado a diferentes potenciales sobre el electrodo de cobre para obtener los caminos de formación de H₂, HCOOH, CO y CH₄.^[75]

A partir de la parte C es donde se produce el CO adsorbido. En la parte D sigue el aumento del par electrón - H⁺ los cuales protonan el CO en la siguiente etapa para producir el radical CHO⁻ y con la protonación siguiente se forma el formaldehído adsorbido. El potencial aplicado (-0.7V) produce una mayor protonación del formaldehído para obtener el radical metóxido adsorbido en la superficie, y este último es el intermediario para la formación de metano y oxígeno atómico adsorbido que con una posterior protonación se transforma en H₂O.

Una ruta propuesta para la fotoelectrocatalisis de CO₂ en presencia de electrodos de Cu₂O se puede observar en la Fig.26.

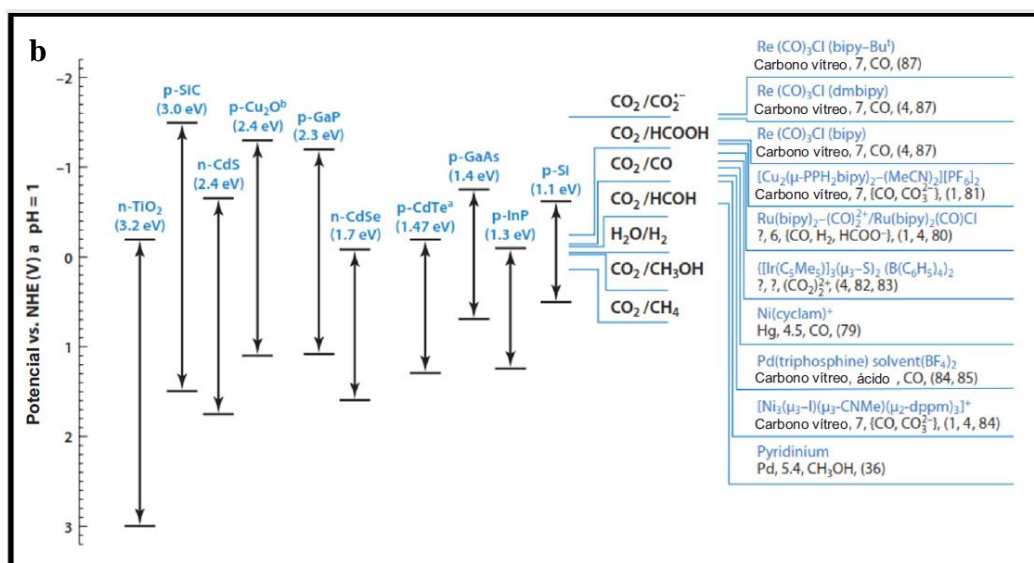
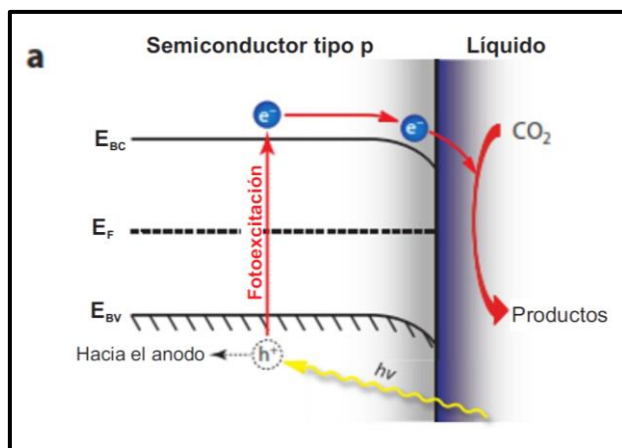


Fig. 27. Proceso de fotoreducción de un semiconductor tipo p (a), posición de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores vs. electrodo normal de hidrogeno (NHE) junto a los potenciales termodinámicos de la reducción de CO₂ para formar diferentes productos (b).^[104]

Los fotocatalizadores heteroestructurados son la unión de dos semiconductores que tienen diferentes bandas prohibidas, las cuales se llaman heterojunción de semiconductores. De acuerdo a esto se han clasificado en tres tipos (Fig.28):

- Tipo I (Alineado horizontalmente), en este tipo de heterojunción la banda de valencia del semiconductor de menor banda prohibida está a mayor energía que la banda de valencia del semiconductor de mayor banda prohibida, y su banda de conducción está a menor energía que la banda de conducción del semiconductor de mayor banda prohibida. Entonces las migraciones de electrones serán del semiconductor de mayor banda prohibida hacia la de menor banda prohibida, favoreciendo el proceso de recombinación.
- Tipo II (Alineado escalonada), en este sistema los electrones excitados pueden

transferirse de la banda de conducción del semiconductor de mayor nivel energético hacia la banda de conducción del semiconductor de menor nivel energético, y los huecos se mueven en sentido inverso, de la banda de valencia del semiconductor de menor nivel energético hacia la banda de conducción del semiconductor de mayor nivel energético, lo que provoca una separación espacial mayor entre los electrones y los huecos fotogenerados, disminuyendo la probabilidad de la recombinación, siendo la que más se usa en los tipos de semiconductores heteroestructurados.

- Tipo III (no alineado), no transportan los electrones de un semiconductor hacia otro. Además de estos tipos de heterojunción tenemos los tipo p-n, que son la unión de un semiconductor tipo p y otro tipo n, los cuales producen un región cargada debido a la migración de electrones del tipo "p" hacia el tipo "n", esto a la vez forma un campo eléctrico dentro de la heteroestructura, provocando el aumento de la separación del par electrón-hueco, disminuyendo la probabilidad de la recombinación.^[95]

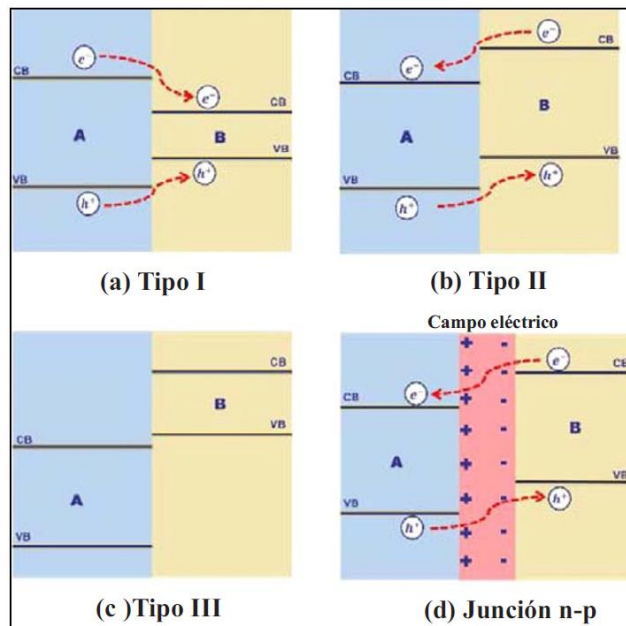


Fig. 28. Esquema de los diferentes semiconductores heteroestructurados (a)Tipo I, (b)Tipo II, (c)tipo III y (d) Heterojunción p-n.^[95]

En la fotocatalisis existe 2 tipos de mecanismo en la formación de hidrocarburos y sus derivados oxigenados a partir de la fotoreducción de CO₂, la primera es la del camino del formaldehído y la otra es la del camino del carbeno, que se muestran en la Fig.29.^[105]De acuerdo al primer mecanismo se forma primero el formaldehído como intermediario, luego con las siguientes reacciones de hidrogenación producen metanol como intermediario y el

paso final sería la formación de metano.

En el segundo mecanismo la reducción produce un primer intermediario de CO, el cual con la sucesivas protonaciones produce el carbeno que con las consecutivas reacciones con el hidrogeno superficial producen el radical metilo como un siguiente intermediario, para dar paso a la formación de metanol (medio básico superficial) o metano (medio ácido superficial).^[105]

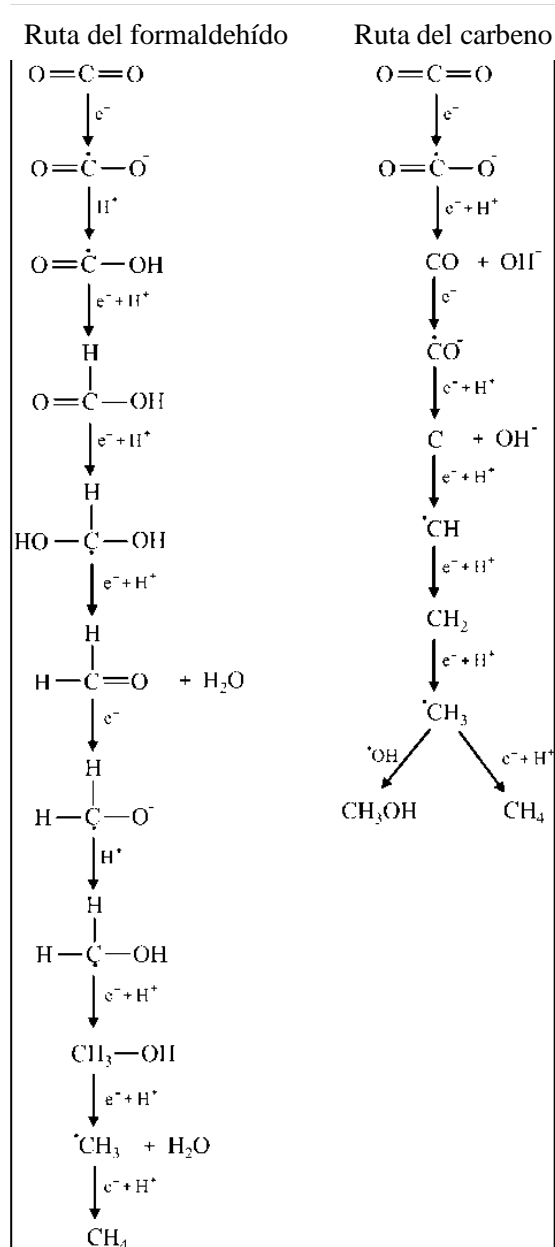


Fig. 29. Mecanismos propuestos para la fotoreducción de CO₂.^[105]

Una estrategia para la transformación de CO₂ es la reducción fotoelectroquímica del CO₂, realizando la conversión hacia combustibles como el metano y metanol, entre otros.

8. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS (RESULTADOS Y DISCUSIONES.)

8.1. Materiales, reactivos y Equipos.

Tabla 2. *Reactivos utilizados en la síntesis de películas de Cu⁰, Cu₂O y Bi₂Se₃, la fotoelectroreducción de CO₂ en medio acuoso y el estudio de los compuestos producidos.*

Reactivos	Marca	Grado de Pureza
Cu(SO₄).5H₂O	Riedel-deHaën	PA
Na₂SO₃	Merck	PA
Cu(CH₃COO)₂.H₂O	Merck	PA
Manitol (C₆H₁₄O₆)	Merck	PA
NaOH	Riedel-deHaën	BP
Bi₂O₃	Merck	PA
SeO₂	Sigma-Aldrich	PA
PVP	Sigma-Aldrich	PA
HNO₃	Merck	PA
Na₂SO₄	Sigma-Aldrich	PA
NaHCO₃	Sigma-Aldrich	PA
Na₂CO₃	Sigma-Aldrich	PA
CH₃COONa	Sigma-Aldrich	PA
CO_{2(g)}	Linde	USP
Acetona	Merck	HPLC
Metanol	Merck	HPLC
Etanol	Merck	HPLC
Formaldehido	Sigma-Aldrich	HPLC
Acetaldehído	Sigma-Aldrich	HPLC
Acetonitrilo	Sigma-Aldrich	HPLC

Tabla 3. *Materiales utilizados en la síntesis de películas de Cu° , Cu_2O y Bi_2Se_3*

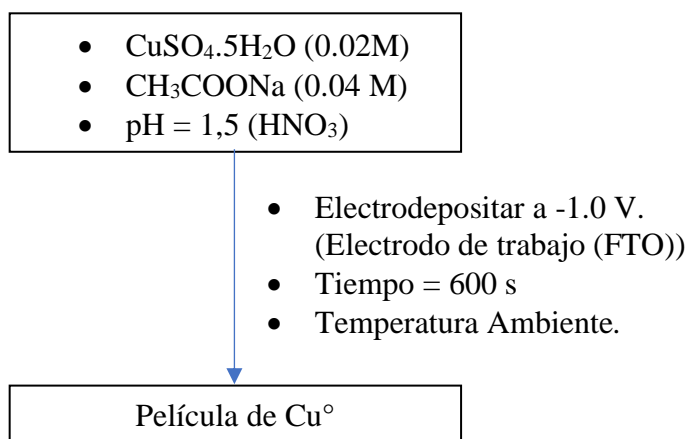
Material	Marca
Vidrio (FTO)	TEC7 Dyesol
Electrodo de referencia Ag/AgCl.	Metrohm
Contraelectrodo de Platino (Pt) y DSA (Ánodo Dimensionalmente Estable)	Fisher Scientific
Frascos de Borosilicato (100 mL)	Boeco

Tabla 4. *Equipos utilizados en la Caracterización de películas de Cu° , Cu_2O , y Bi_2Se_3*

Equipo	Marca	País de origen
Potenciostato/Galvanostato	<ul style="list-style-type: none">• Autolab M204• Autolab PGSTAT 302	<ul style="list-style-type: none">• Países Bajos.
Espectrofotómetro FTIR	Shimadzu IR Prestige 21	<ul style="list-style-type: none">• Japón.
Microscopio Electrónico de Barrido	<ul style="list-style-type: none">• Carl Zeiss EVO – 10 MA.• FEG-SEM JEOL 7500F	<ul style="list-style-type: none">• Alemania.• Japón
Espectrómetro Raman	Horiba XploRa – ONE	<ul style="list-style-type: none">• Japón
Difractómetro de Rayos X	<ul style="list-style-type: none">• Bruker D8 ADVANCE – Eco.• Siemens D5000	<ul style="list-style-type: none">• Estados Unidos• Alemania
Espectrómetro Uv-Vis.	<ul style="list-style-type: none">• Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis	<ul style="list-style-type: none">• Estados Unidos
Cromatógrafo Gaseoso	<ul style="list-style-type: none">• Shimadzu GC-2010	<ul style="list-style-type: none">• Japón
Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiencia	<ul style="list-style-type: none">• Shimadzu LC-10AD VP	<ul style="list-style-type: none">• Japón

8.2. Síntesis de películas de Cu°.

Se utilizó como sustrato al vidrio conductor FTO (Oxido de estaño dopado con flúor) marca Dye Sol, una conductividad de 7Ω , con un área de 5 cm^2 , el cual fue lavado con una solución de HNO_3 5% v/v durante 15 min, y posteriormente lavado con agua ultra pura. Se preparó una solución electrolítica compuesta de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.02M como electrolito precursor de cobre, CH_3COONa 0.04 M como electrolito de soporte y modificante de la morfología de la película, PVP (Polivinilpirrolidona) 4g/L como surfactante para disminuir el tamaño de partícula electrodepositada, y ajustada a pH 1.5 con HNO_3 . Esta solución se utilizó para la electrodeposición de una película delgada de Cu° (para mejorar la adherencia de la película de Bi_2Se_3 que se depositara después), utilizando la cronoamperometría como técnica de síntesis, tomando como potencial catódico^{106,107}: -1.0 V vs. Ag/AgCl, a 25°C durante 600 s. Enjuagadas posteriormente con agua ultrapura, siendo esta la película de Cu° (Fig.30).



Esq. 1. Proceso de Síntesis de las películas de Cu° .



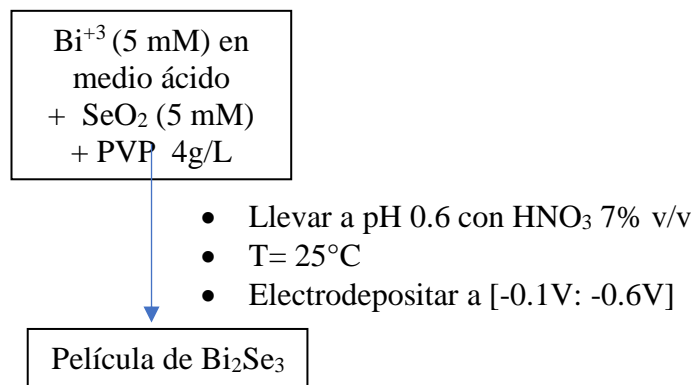
Fig. 30. Películas de Cu° electrodepositadas sobre vidrio FTO.

8.3. Síntesis de películas de Bi_2Se_3 .

La síntesis se realizó a partir de una solución electrolítica de 5 mM de Bi_2O_3 , 5 mM de SeO_2 y PVP (Polivinilpirrolidona) 4g/L como surfactante para disminuir los tamaños de las partículas electrodepositadas, a $\text{pH } 0.60 \pm 0.01$ (potenciómetro Oakton pH 700) con HNO_3

y se trabajó a 25 °C. La electrodeposición se inició realizando voltametría cíclica para determinar la zona de electrodeposición, siendo esta menor a -0.5V.

Se observó una película oscura cuando el potencial vs. Ag/AgCl pasa por la zona de potenciales catódicos, así que se sintetizó a diferentes potenciales dentro de esta zona catódica mediante cronoamperometría, utilizándose el rango de potencial [-0.1V: -0.6V], obteniéndose diferentes materiales, siendo estos analizados mediante Espectroscopia Raman y EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X), SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), Difracción de Rayos X (DRX).



Esq. 2. Proceso de Síntesis de las películas de Bi_2Se_3

8.3.1. Voltamperometría Cíclica (VC).

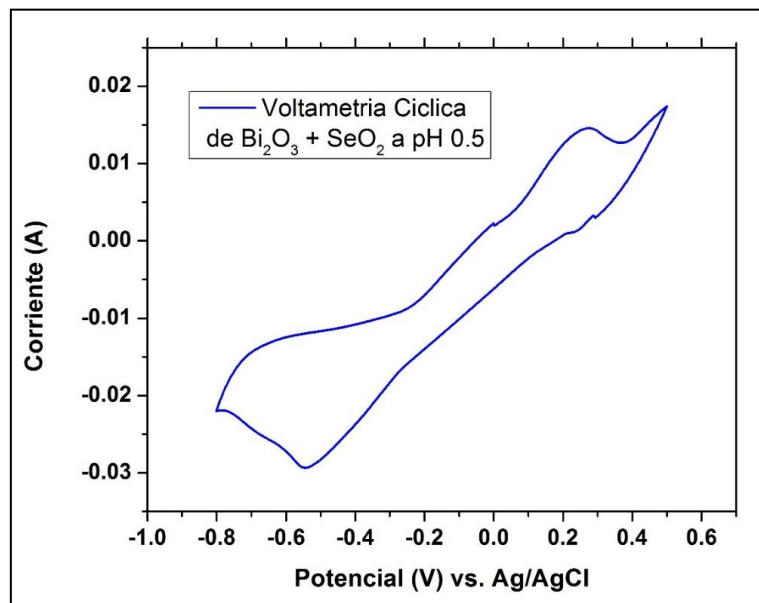
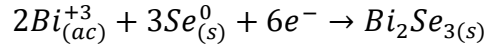


Fig. 31. Voltametría Cíclica de la electrodeposición de Bi_2Se_3 a 100 mV/s.

La gráfica de V.C.(Fig.31) muestra una alta corriente catódica (aprox. -30 mA) cercano al

potencial de -0.5V, producto de la formación de Bi_2Se_3 , este material se va formando debido a que hay un pre-depósito de $\text{Se}(0)$ ^[108] sobre la superficie del FTO produciendo la siguiente reacción con el Bi^{+3} :



Esta reacción es espontánea de acuerdo a la energía libre de Gibbs de formación ($\Delta G^0 = -211.43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Posteriormente tienden a formarse de Bi^{+3} a Bi^{+1} u otra especie reducida de Bismuto ($\text{Bi}(0)$)^[55] la cual produce también la liberación de Selenio soluble (Se^{-2})^[108]. Esto viene acompañado por la formación sobre la superficie de especies hidroxiladas de Bismuto. De acuerdo a trabajos anteriores ese pico de formación (-0.5V) es en realidad dos picos acoplados, debido a que la relación molar utilizada en la solución electrolítica fue de Bi:Se (2:1) siendo mayor la cantidad molar de Bi^{+3} lo cual produce que los dos picos se junten, provocando la formación de Bismuto metálico cuando se electrodeposita a mayor potencial catódico que -0.5V.^[55]

8.3.2. Espectroscopia Raman.

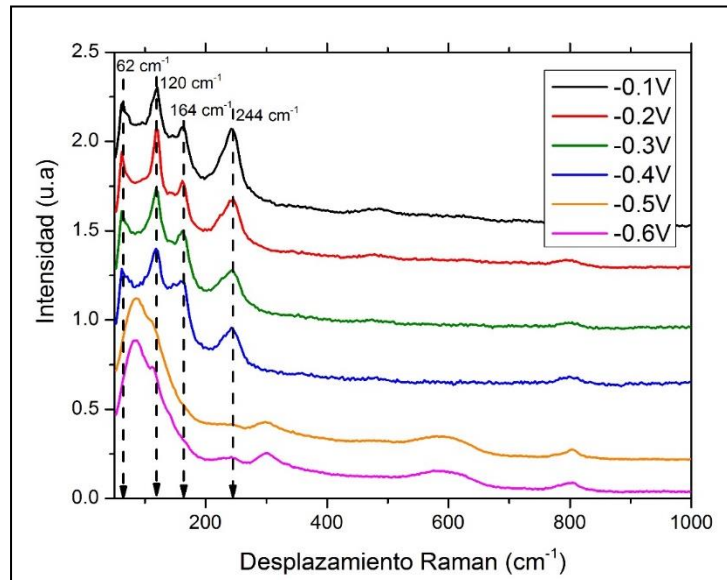


Fig. 32. Espectroscopía Raman de muestras de Bi_2Se_3 electrodepositadas a diferentes potenciales de -0.1V a -0.6V.

Mediante Espectroscopia Raman, utilizando un láser de longitud de onda de 532 nm, se

encontraron picos característicos similares a Bi_2Se_3 a 62 cm^{-1} , 120 cm^{-1} y 164 cm^{-1} (Fig.32) correspondientes a los modos vibracionales A_{1g}^1 , E_g^2 , and A_{1g}^2 que de acuerdo a investigaciones recientes^{[109],[110]} están presentes a $\sim 72\text{ cm}^{-1}$, $\sim 131\text{ cm}^{-1}$, $\sim 174\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, como se puede observar la Fig.33.

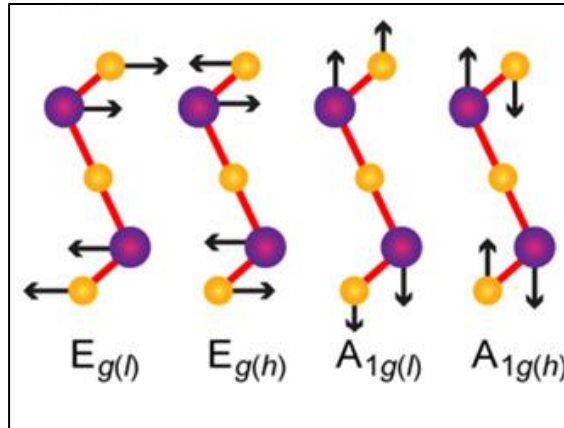


Fig. 33. Modos vibracionales activos en la espectroscopía Raman $E_{g(l)}$ (E_g^1), $E_{g(h)}$ (E_g^2), $A_{1g(l)}$ (A_{1g}^1), $A_{1g(h)}$ (A_{1g}^2), siendo el Bismuto las esferas moradas y el selenio las esferas amarillas.^[111]

El desplazamiento de los picos se debe a la forma amorfa de la estructura y del tamaño de la partícula, esto debido a que los modos vibracionales fuera del plano de los átomos de Se y Bi son muy sensibles al espesor de la muestra como se demuestra en trabajos anteriores^[110] donde hay una relación del desplazamiento del pico A_{1g}^1 con el tamaño de partícula^[110]. Además se encontró la presencia de un pico a 244 cm^{-1} (modo vibracional E_g) debido a la presencia de Selenio ($K_{ps} \text{ Bi}_2\text{Se}_3 = 10^{-130}$)¹¹² en la muestra, este pico fue disminuyendo al aumentar el potencial negativo, se encontró además que los picos se mantienen en el rango de -0.1V a -0.4V y que al cambiar a -0.5V la estructura varía radicalmente desapareciendo los picos anteriores y produciéndose nuevos picos (86 cm^{-1} , 112 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 581 cm^{-1} y 803 cm^{-1}) posiblemente debido a la formación de estructuras hidroxiladas de Bismuto (formación de un pico cercano a 328 cm^{-1} el cual es provocado por la estructura BiO_x ^[109] y el pico a 86 cm^{-1} cercano al pico de BiO(OH)_x ^[113] el cual es a 99 cm^{-1}) o la reducción de bismuto.

8.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

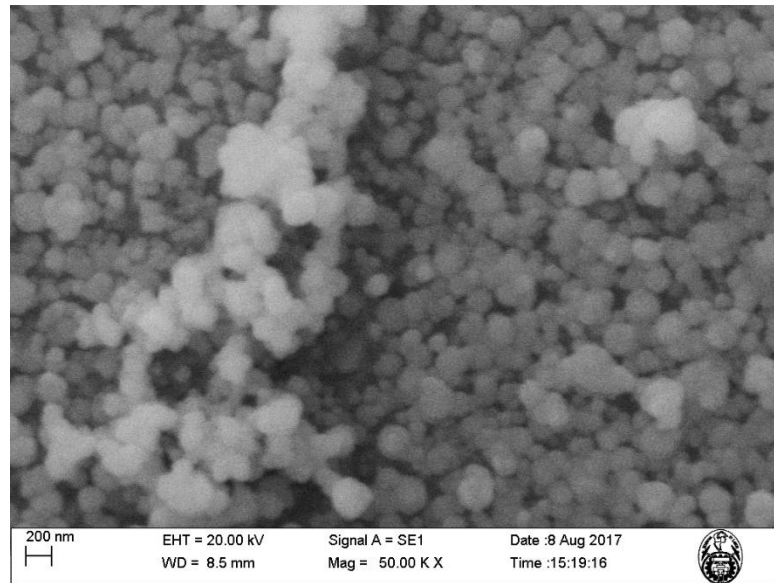


Fig. 34. *Microscopía Electrónica de Barrido de la película de Bi_2Se_3 electrodepositadas a -0.25 V .*

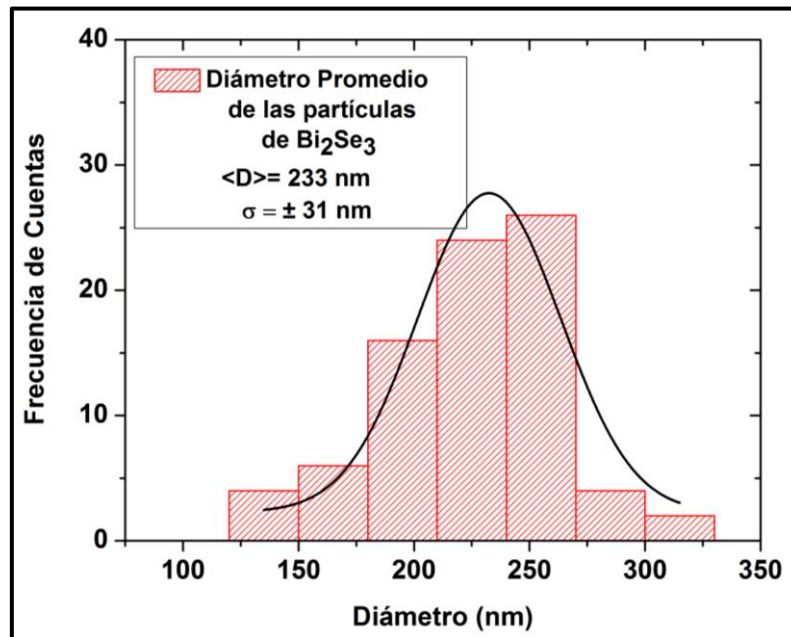


Fig. 35. *Distribución de Diámetros de las partículas de Bi_2Se_3 electrodepositadas sobre Vidrio FTO a -0.25 V .*

La microscopia electrónica de barrido (Fig.34) muestra la morfología de la superficie de la película donde se observa que las partículas tienen forma esférica y como el coeficiente de variación $C_v = \frac{\sigma}{\langle D \rangle}$ es igual al 13 % (homogéneo a valores de C_v menores del 25%) se puede

decir que las partículas son uniformes con un tamaño promedio (Fig.35) de 233 ± 31 nm. Esta forma esférica es atribuida al potencial utilizado (-0.25V) y al surfactante.

8.3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

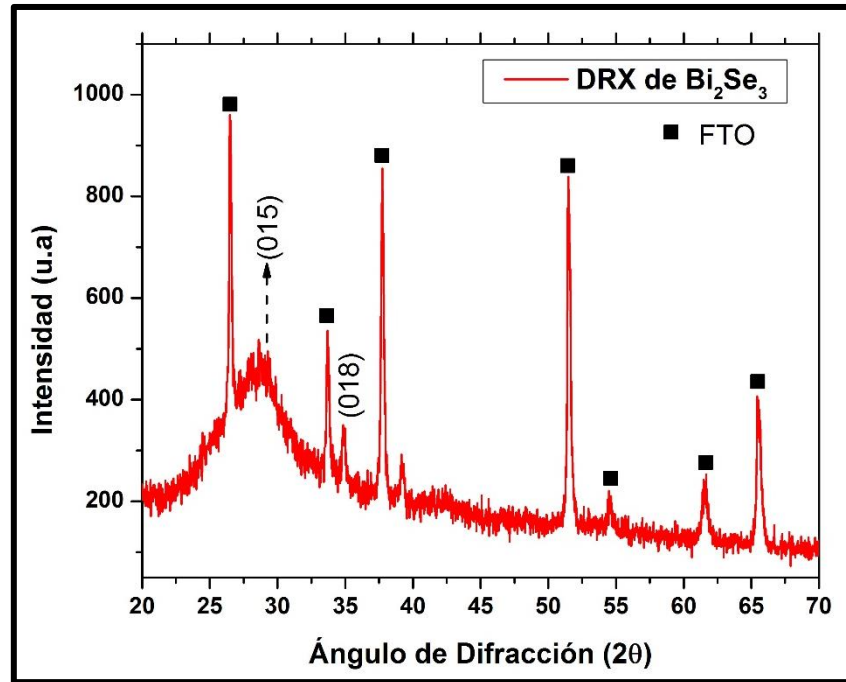


Fig. 36. Difractograma de Rayos X de la película de Bi_2Se_3 electrodepositadas a -0.25 V.

El difractograma de rayos X (Fig.36) muestra una pobre cristalinidad en la película electrodepositada (solo se puede distinguir los planos (015) y (018)) debido a que la estructura tiende a ser amorfa, debido al tipo de síntesis. Este tipo de síntesis requiere un tratamiento térmico en atmosfera inerte hasta los $450\text{ }^\circ\text{C}$ ^[108] y en este trabajo no se realizó este tratamiento.

La muestra tuvo un tratamiento térmico en ambiente de aire durante 5 min a $450\text{ }^\circ\text{C}$ para mejorar la cristalinidad pero al hacer una prueba previa de la muestra por espectroscopía Raman (Fig.37) se observa que los picos se van deformando, esto es porque las vacancias de Se en la estructura de Bi_2Se_3 reaccionan fácilmente con el oxígeno^[109] y H_2O del ambiente, además también provoca que se transforme el Se^{-2} estructural a Se^0 volatilizándose a los $270\text{ }^\circ\text{C}$ ^[114], formándose un pico cercano a 99 cm^{-1} lo cual de acuerdo a referencia^[113] está en pleno proceso de formación de una estructura tipo $BiO(OH)_x$.

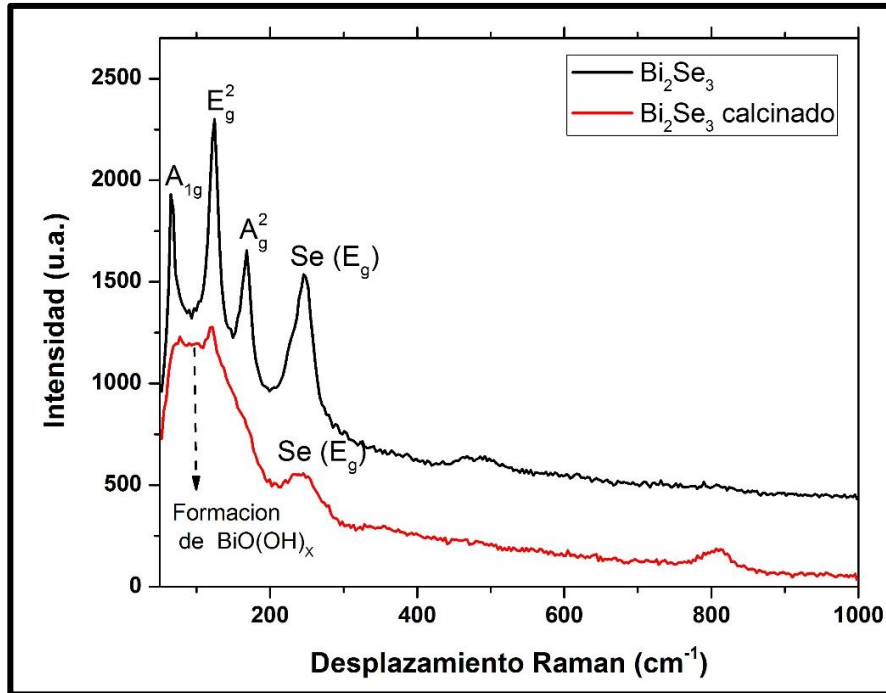


Fig. 37. Espectroscopia Raman en la electrodeposición de Bi_2Se_3 a -0.25V y después de calcinar a 450°C .

8.3.5. Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Luego se realizaron Análisis de EDS (Fig. 38) de las muestras obteniéndose los siguientes resultados a partir del dato teórico del porcentaje en peso del Bi_2Se_3 (Bi = 63.8 %; Se = 36.2%):

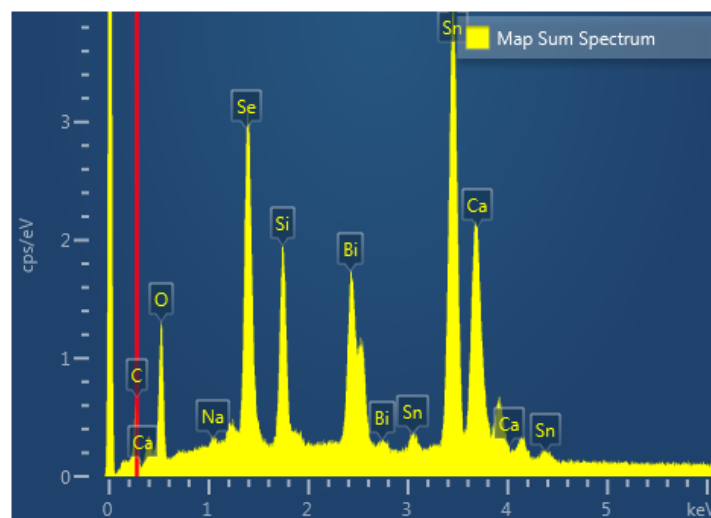


Fig. 38. Espectroscopia EDS de las muestras electrodepositadas de Bi_2Se_3 .

Tabla 5. Porcentaje en masa de Bismuto y Selenio en las muestras de Bi_2Se_3 a diferentes potenciales.

Potencial de Electrodeposición	% Bismuto(masa) teórico (63.8%)	% Selenio(masa) teórico (36.2%)
- 0.1 V	50.7 ± 0.3	49.3 ± 0.2
-0.2 V	55.8 ± 0.3	44.2 ± 0.2
-0.4V	61.1± 0.3	38.9 ± 0.2
-0.6V	69.7 ± 0.3	30.3 ± 0.2

Tabla 6. Porcentaje atómico de Bismuto y Selenio en las muestras de Bi_2Se_3 a diferentes potenciales.

Potencial de Electrodeposición	% Bismuto(atom.) teórico (40%)	% Selenio(atom.) teórico (60%)
-0.1	28.0 ± 0.3	72.0 ± 0.2
-0.2	32.3 ± 0.3	67.7 ± 0.2
-0.4	37.2 ± 0.3	62.8 ± 0.2
-0.6	46.5 ± 0.3	53.5 ± 0.2

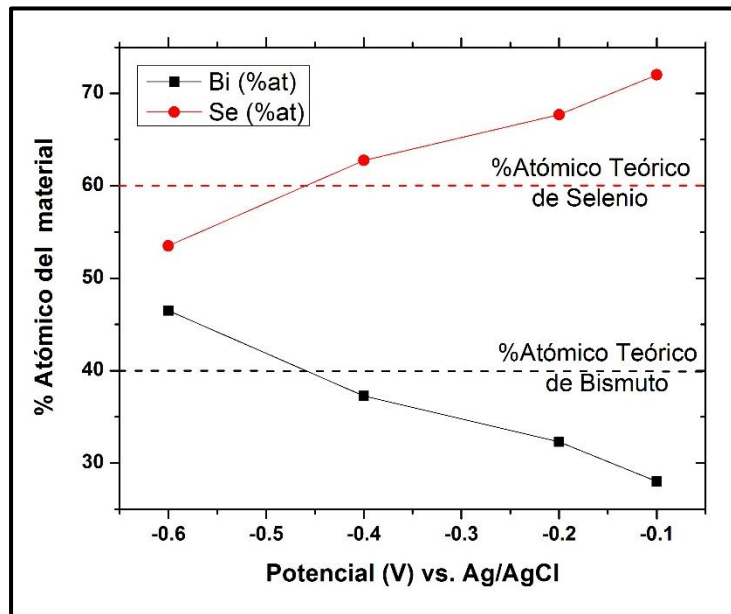


Fig. 39. Relación atómica de Bi y Se en las muestras en función al potencial de electrodeposición.

Se obtuvieron dos zonas muy marcadas (Tabla N°4 y Fig.39) , la primera a potenciales

menores de -0.5 V en la cual predomina una mayor cantidad de Selenio con respecto al teórico (36.2 %) pero que va disminuyendo cuando se acerca a -0.5V. Potenciales catódicos mayores que - 0.5 V empieza a predominar en mayor cantidad el Bismuto con respecto al teórico (63.8 %) lo cual concuerda con los espectros Raman hechos anteriormente, produciéndose un cambio total en los picos a -0.5 V, que de acuerdo a referencia (Fig.40) corroboran las dos zonas marcadas para la electrodeposición de Bi_2Se_3 , una zona donde se forman especies hidroxiladas en las películas (potenciales más negativos que -0.5V) y otra en la cual se puede electrodepositar las películas de Bi_2Se_3 . El cambio que se da en la regiones catódicas mayores que -0.5V en la cual el porcentaje de Selenio disminuye es atribuido a la reacción de reducción de Se^0 a Se^{-2} , debido que esto ocurre a potenciales más negativos.^[55]

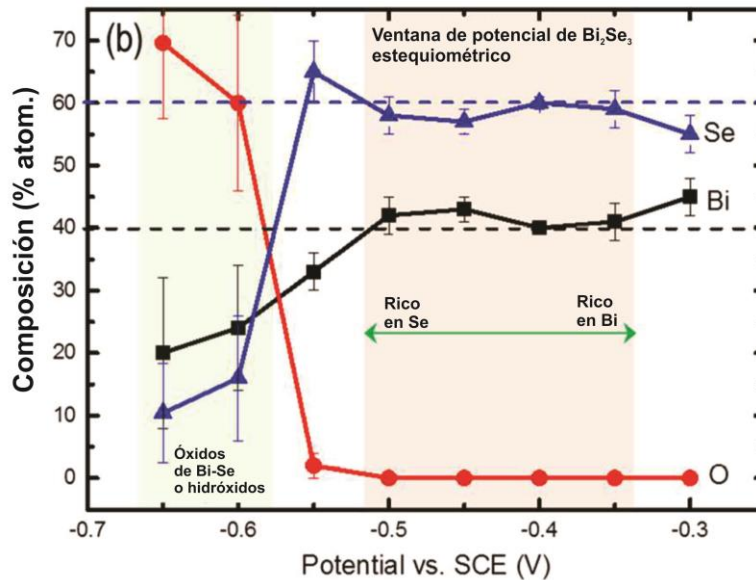
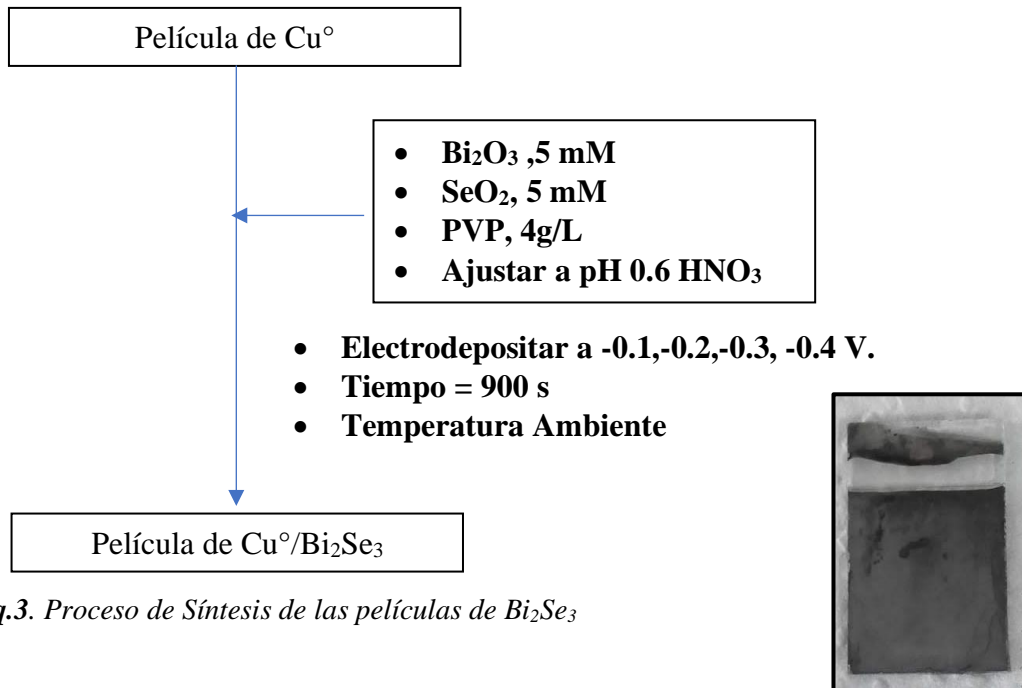


Fig. 40. Porcentaje atómico de Bi y Se de películas crecidas en función al potencial de electrodeposición.^[55]

8.4. Síntesis de películas de $\text{Cu}^0/\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Se trabajó con las películas de Cu^0 obtenidas anteriormente, en una solución electrolítica compuesta de Bi_2O_3 5 mM, SeO_2 5mM, disueltos en $\text{HNO}_3(\text{cc})$ y llevados a $\text{pH } 0.6 \pm 0.01$ (Potenciómetro Oakton pH 700), PVP 4g/L, se electrodepositó en un rango de potenciales (-0.1V:-0.4V) vs. Ag/AgCl durante 900 s (Ver Fig. 41) para observar su comportamiento en la reducción de CO_2 . Toda la síntesis fue a temperatura de 25°C y lavadas posteriormente con agua ultrapura para eliminar la solución ácida remanente.



Esq.3. Proceso de Síntesis de las películas de Bi₂Se₃

Fig. 41. Película de Bi₂Se₃ electrodepositadas sobre las películas de Cu°.

8.4.1. FE-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo).

De acuerdo a la Fig. 42, la morfología de la superficie de una película Cu°/Bi₂Se₃ muestra que se obtienen partículas de forma esférica y agrupadas entre sí, cuyo tamaño promedio es de 16 ± 3 nm (Fig.43), formando estructuras de mayor tamaño..

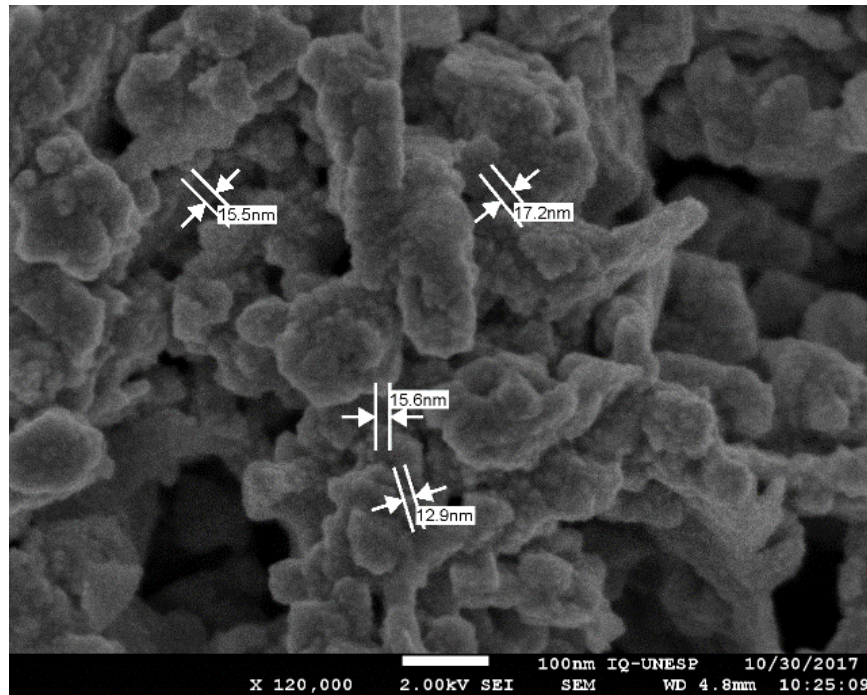


Fig. 42. Microscopía electrónica de Barrido de las películas de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

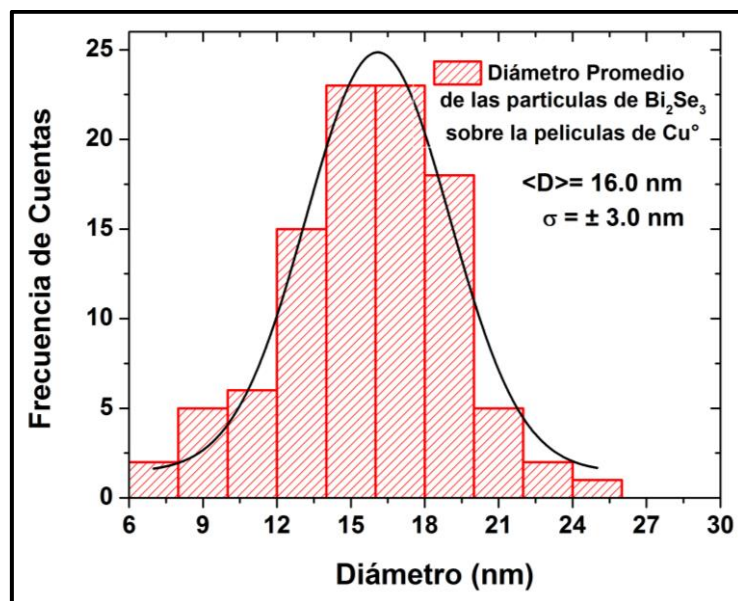


Fig. 43. Distribución de Diámetros de las partículas de Bi_2Se_3 electrodepositadas a -0.1 V sobre película de Cu° .

8.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

En la Fig. 44 se observa el difractograma de Rayos X realizado sobre las película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, de acuerdo al gráfico, el plano cristalino (200) de alta intensidad se asocia a la estructura cubica centrada en las caras de Cu metálico, Cu° , (único pico encontrado). Se encontraron planos muy poco definidos (015) y (110) para la estructura Tetradimita del

Bi_2Se_3 , esto debido a que el método de síntesis^{[115],[116][117]} produce Bi_2Se_3 amorfo. Para obtener una estructura cristalina se debe hacer un tratamiento térmico en atmosfera inerte a temperaturas mayores a 450 °C.

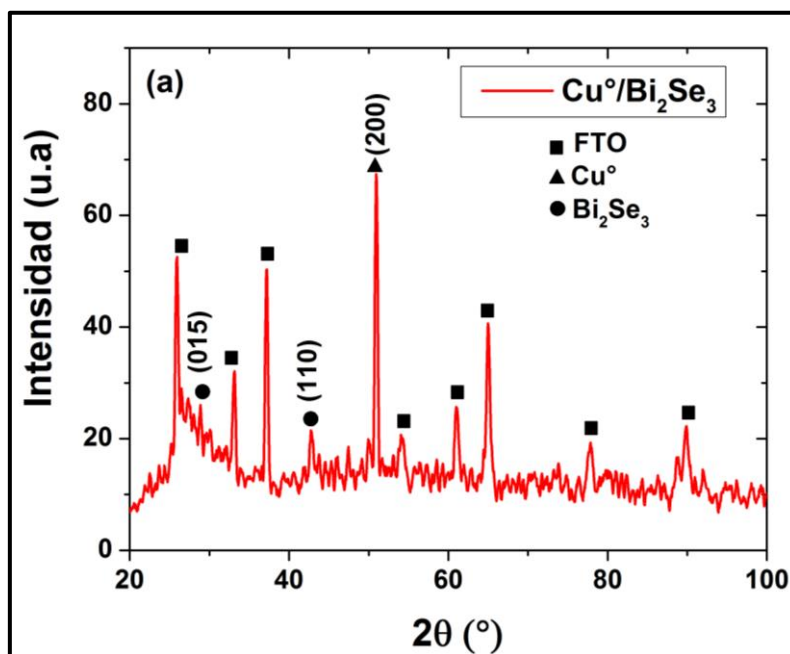


Fig. 44. Difractograma de Rayos X de la película de Bi_2Se_3 electrodepositadas a - 0.1 V sobre una película de Cu^0 .

8.5. Síntesis de películas de semillas de Cu_2O .

La síntesis de películas de semillas se realizó utilizando una solución de un poliol a pH básico.

8.5.1. Síntesis en medio Básico.

Se trabajó con un poliol como el manitol (Fig.45) que compleja al ion cobre (Cu^{+2}), ya que tiene 6 grupos oxigenados que se pueden enlazar al ion cúprico (Cu^{+2}) siendo este proceso favorecido a pH mayores a 12 (desprotonación del grupo R-OH).

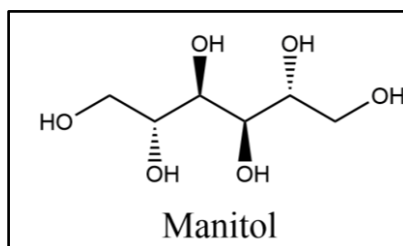
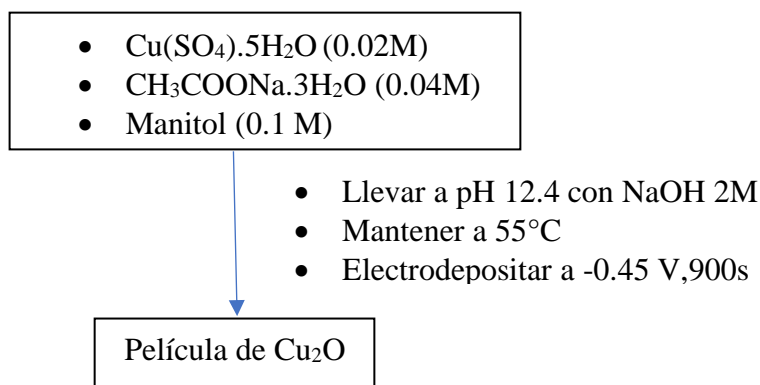


Fig. 45. Estructura del manitol utilizado en la electrosíntesis de Cu_2O .

8.5.1.1. Manitol.

La electrodeposición de las semillas de Cu_2O se realizó utilizando una solución electrolítica de sulfato de cobre pentahidratado, $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.02M), acetato de sodio trihidratado $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.04M), Manitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) 0.1M llevándolo con NaOH a pH 12.4 y a 55°C . Se realizaron voltametría cíclicas para obtener el pico de formación de Cu_2O encontrándolo a -0.45V. Este potencial es utilizado en la cronoamperometría por un tiempo de 900 s.



Esq. 4. Proceso de Síntesis de las películas de Cu_2O en medio básico (Manitol).

De acuerdo a investigaciones realizadas en recubrimientos autocatalíticos, también llamados “*electroless*” en la cual utilizan manitol como medio reductor para depositar cobre¹¹⁸, se ha encontrado una estabilidad alta de complejos de Cu-Manitol al aumentar la relación molar de manitol : Cobre como se puede observar en la Fig.46). Estos complejos provocan que se obtengan concentraciones muy bajas de Cu^{+2} libre (aprox. 10^{-20}) en la solución a pH entre 11 y 14 lo cual no permite la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ por lo cual no se produce precipitado. Si la relación molar disminuye (Fig. 46(a)) la concentración de Cu^{+2} libre aumenta acercándose a la zona de formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lo cual no es deseado para la electrosíntesis del trabajo, es por eso que la relación de 5 a 1 de manitol : Cobre, propicia una alta estabilidad del complejo en estos pH.

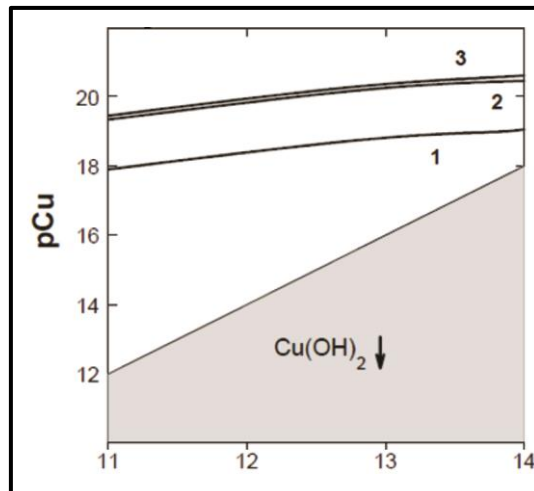


Fig. 46. Diagrama pCu vs. pH de soluciones que contienen Manitol a diferentes concentraciones 0.15 M (3), 0.1M (2) y 0.025 M (1) manteniendo constante la concentración de Cobre 0.05 M.^[118]

Dependiendo del pH de la solución se forman los complejos Cu_2Man , $Cu(Man)(OH)_2^{-2}$, $Cu(Man)_2(OH)_2^{-4}$, de las cuales, el más estable a pH menor a 13.5, es la especie dinuclear Cu_2Man ^[118], que se puede apreciar en la Fig.47, con lo cual se puede atribuir que el complejo utilizado en la electrosíntesis es en Cu_2Man ya que se trabajó a pH cercano a 12.

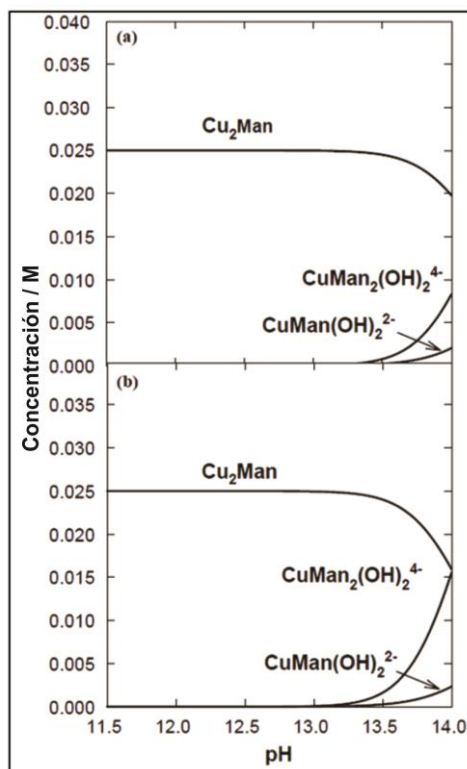


Fig. 47. Distribución de los complejos de Cobre en función del pH a diferentes concentraciones de Manitol 0.1 M (a) y 0.15 M (b) utilizando $CuSO_4$ 0.05M.¹¹⁸

8.5.1.1.1. Voltamperometría Cíclica (VC).

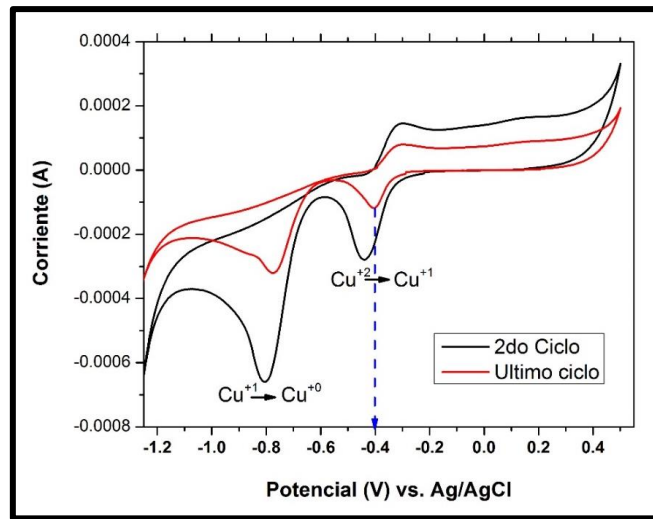


Fig. 48. Voltagramas Cíclicos de la electrodeposición de Cu_2O en el vidrio FTO a 100mV/s , a 55°C y $\text{pH } 12.4$.

La Voltametría cíclica (Fig.48) muestra dos zonas muy bien definidas por picos a -0.4 para la formación de Cu_2O y a -0.8 V para la reducción de Cobre metálico (Cu^0). Además, la Voltametría cíclica final muestra que tiende a disminuir la intensidad de la corriente de los picos, esto debido a que se va formando capas de las especies químicas sobre la superficie del sustrato transformando el electrodo que inicialmente era solo FTO en el nuevo material (una mezcla de Cu^0 y Cu_2O) que tienen menor conductividad.

8.5.1.1.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

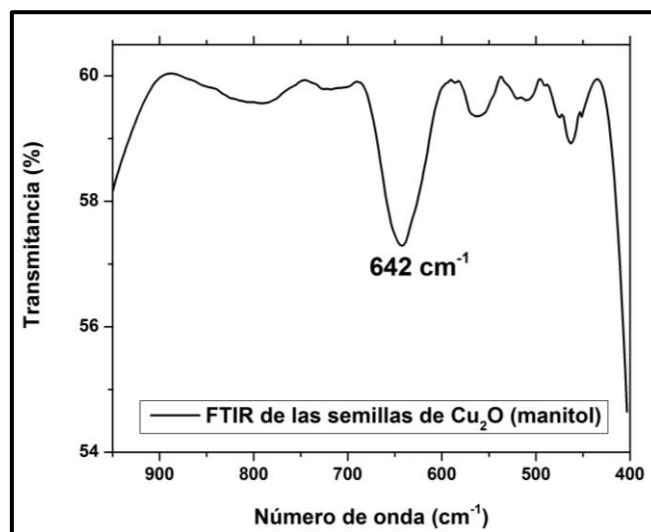


Fig. 49. Espectroscopia Infrarroja de la película semilla de Cu_2O .

La espectroscopia Infrarroja (Fig.49) muestra el pico a 638 cm^{-1} atribuido a las vibraciones

de los enlaces Cu-O-Cu del Cu₂O^[119] .

8.5.1.1.3. Espectroscopia Uv-Vis acoplado con Reflectancia Difusa.

Se realizó una espectroscopia Uv-Vis a la muestra electrodepositada de Cu₂O la cual estuvo acoplado a un módulo de reflectancia difusa para obtener los datos necesarios (% Reflectancia (%R) vs. longitud de onda (nm)) y utilizarlo en la ecuación de Tauc:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}}$$

Siendo “n” igual a 1 para el Cu₂O donde $\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R}$, siendo R la reflectancia ($R = \frac{\%R}{100}$), h es la constante de Planck y $\nu = \frac{c}{\lambda}$ donde λ es la longitud de onda, y E_g la energía asociada a la banda prohibida del semiconductor. A partir de la Fig. 50 se puede determinar la presencia de 2 semiconductores debido a que hay 2 energías asociadas a 2 bandas prohibidas la primera a 2.59 eV que se debe a la presencia de la película de Cu₂O electrodepositado que tiene un valor mayor a las obtenidas en otros trabajos^{[120],[121]}, teniendo un rango de 1.9 - 2.2 eV, esto debido a la capa delgada de la película semilla que provoca un aumento en la banda prohibida a diferencia de una muestra de gran tamaño, y la segunda energía a 3.51 eV se debe al sustrato conductor FTO el cual es también un semiconductor.

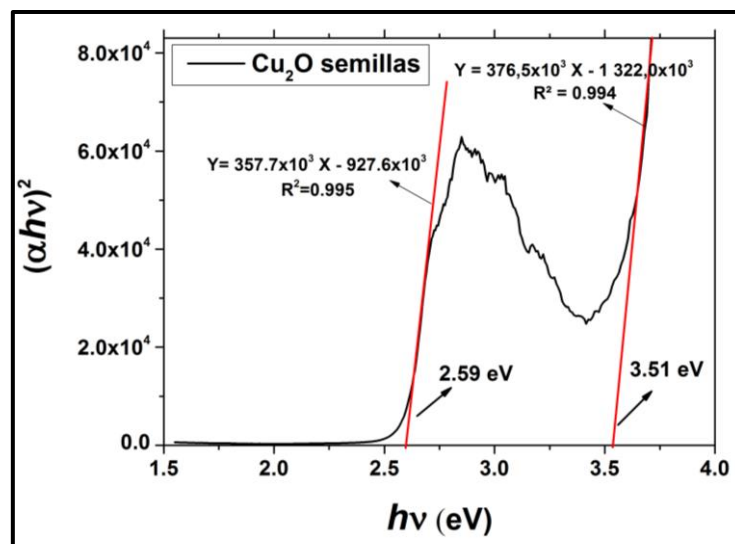
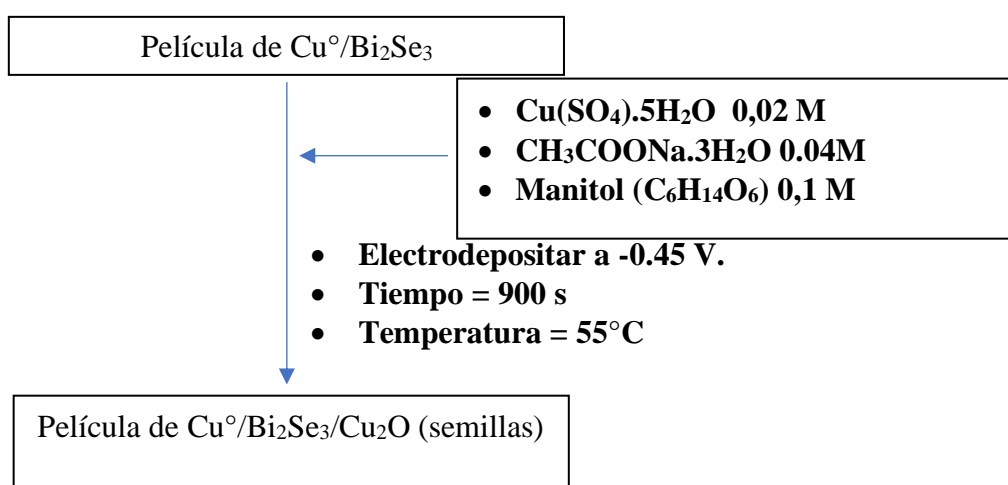


Fig. 50. Gráfica de Tauc de la película de Cu₂O(semillas).

8.6. Síntesis de películas de semillas de Cu_2O sobre películas de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Las películas de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ obtenidas anteriormente se utilizaron como electrodo de trabajo para la electrodeposición de Cu_2O a partir de una solución electrolítica de $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.02M), $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.04M), Manitol (0.1M) todo esta solución fue llevada a un pH 12.4 con NaOH, la temperatura de trabajo fue de 55°C y se utilizó un potencial de depósito de -0.45 V vs. Ag/AgCl durante 900 s, posteriormente se lavó con agua ultrapura para eliminar la solución básica remanente.



Esq. 5. Proceso de Síntesis de las películas de Cu_2O en medio básico (Manitol) sobre las películas de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

8.6.1. FE-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido con Efecto de Campo).

La película sintetizada mediante electrodeposición sobre la película previamente hecha de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ produce una superficie en forma de nanopartículas esféricas (Fig.51) de tamaño promedio de $12 \pm 1\text{ nm}$ (Fig.52), siendo muy pequeñas debido a la técnica de síntesis y el uso de un poliol como ligando del ion Cu^{+2} , lo que direcciona y limita el tamaño de partícula en la síntesis.

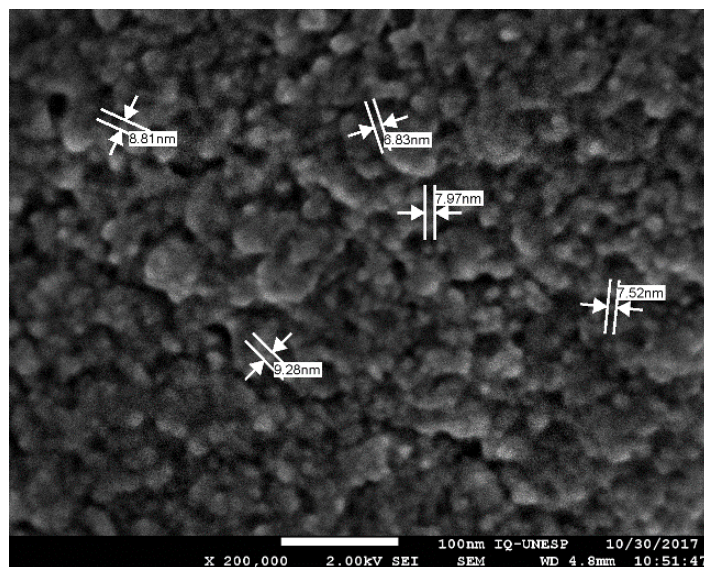


Fig. 51. Microscopía electrónica de Barrido de las películas de $\text{Cu}^0/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (semillas).

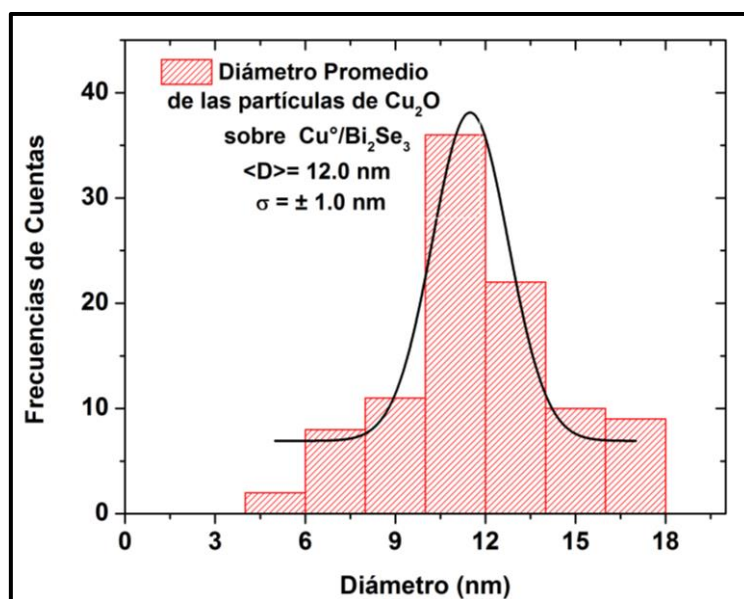


Fig. 52. Distribución de Diámetros de las partículas de Cu_2O electrodepositadas a -0.45 V sobre película de $\text{Cu}^0/\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

8.6.2. Difracción de Rayos X (DRX).

La Fig.53 muestra la el difractograma de rayos X que se obtiene de la muestra de $\text{Cu}^0/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$, en el cual se puede observar que el plano predominante (111) es asociado a la estructura cuprita del Cu_2O y aun se puede observar el pico de difracción de la estructura cristalina de Cu^0 , pero desaparecen los pocos picos de difracción que se podían observar del Bi_2Se_3 , debido a su forma amorfa que ya se presentaba anteriormente.

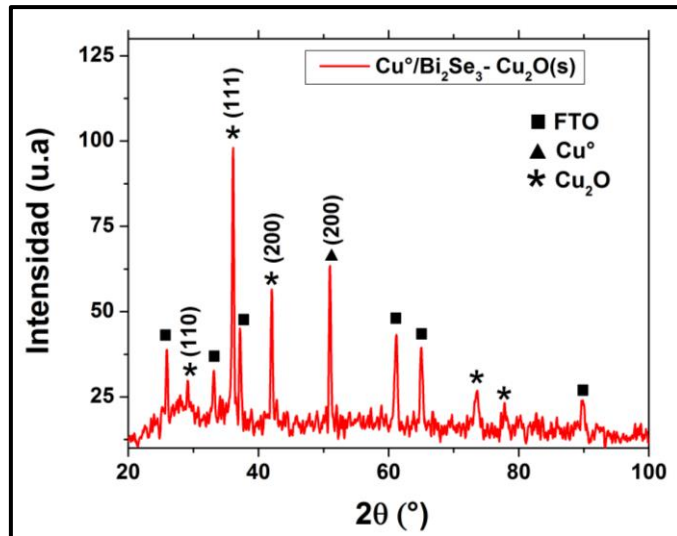
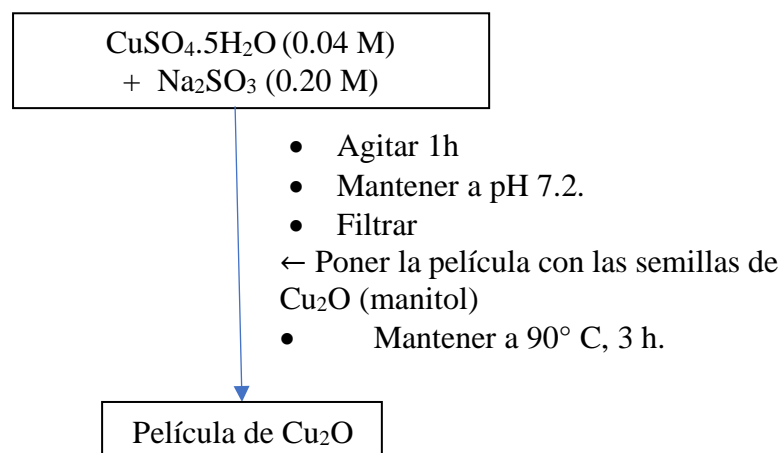


Fig. 53. Difractograma de Rayos X de la película de Cu_2O electrodepositadas a - 0.45 V sobre una película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

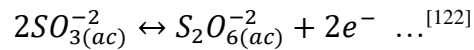
8.7. Crecimiento de películas de Cu_2O mediante Baño Químico.

El crecimiento^[122] se hizo mediante un baño termal a 90°C durante 3h sobre las semillas depositadas de Cu_2O , utilizando una solución de crecimiento obtenida a partir de sulfato de Cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.04 M y Sulfito de sodio (Na_2SO_3) 0.20 M como reactivo reductor del ion Cu^{+2} para formar Cu^{+1} en el proceso de crecimiento de Cu_2O , manteniéndolo a pH 7.2 luego es agitado durante 1 h y posteriormente filtrada, utilizando la solución filtrada para el crecimiento, con un posterior proceso de secado.

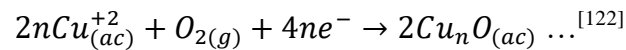


Esq.6. Proceso de Crecimiento de las películas de Cu_2O mediante Baño Químico.

De acuerdo a Muhibbullah, M. y colaboradores^[122], aumentar el pH (pH>7.2) de la solución de crecimiento produce precipitado en el medio, lo cual disminuye la homogeneidad de la película, en cambio la disminución del pH (pH<7.2) aumenta el tiempo necesario para el depósito de una película. Por lo tanto, al depositar Cu₂O a pH 7.2 se obtiene ventajas en la homogeneidad y menores tiempos de depósito. La reacción de formación de Cu₂O tiene como precursor a la especie:



La cual produce electrones en la formación de $S_2O_6^{-2}$ que son utilizados en la formación de Cu₂O mediante la siguiente reacción, esta producción de electrones es incrementada por la temperatura (T=90°C) y la concentración de los reactivos.



8.7.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

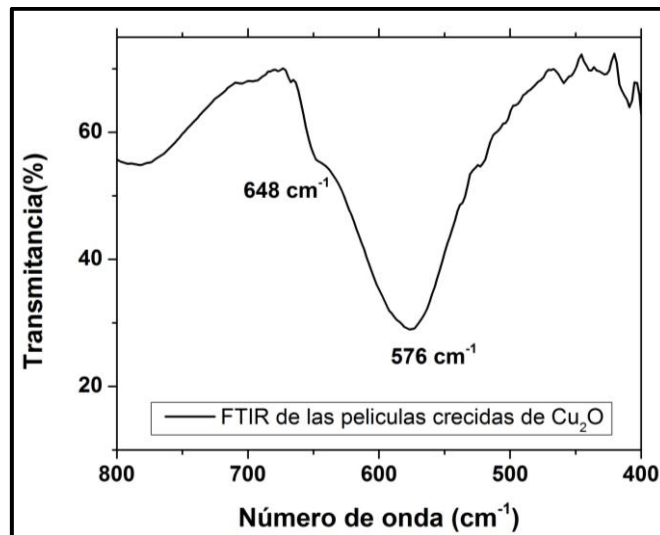


Fig. 54. *Espectroscopia Infrarroja de la película crecidas de Cu₂O.*

La espectroscopia Infrarroja (Fig.54) muestra los picos a 648 cm⁻¹ y 576 cm⁻¹ atribuidos a las vibraciones de los enlaces Cu-O-Cu del Cu₂O^[119].

8.7.2. Espectroscopia Raman.

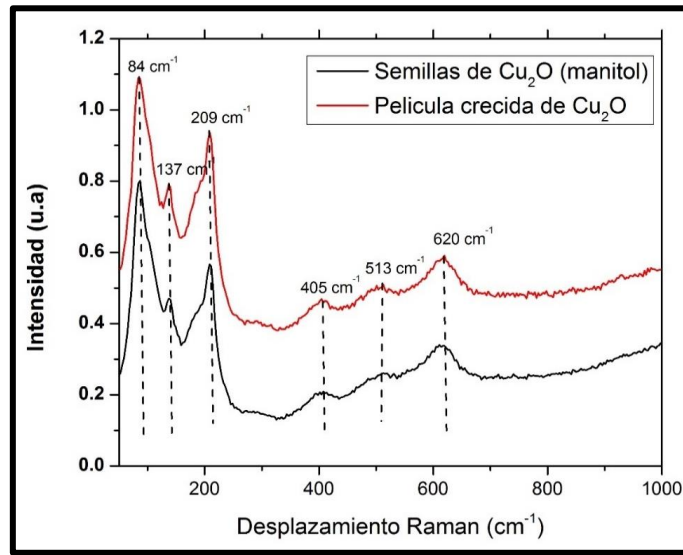


Fig. 55. *Espectroscopia Raman de la película crecida y las semillas (utilizando manitol) de Cu₂O.*

Se realizó la espectroscopia Raman (Fig. 55) observándose en una comparación de las muestras semillas electrodepositadas con manitol y la de las películas crecidas mediante baño químico que se tienen los mismos picos a 84 cm⁻¹, 137 cm⁻¹, 209 cm⁻¹, 405 cm⁻¹, 513 cm⁻¹, 620 cm⁻¹ pertenecientes a los modos vibracionales del Cu₂O.

8.7.3. SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)

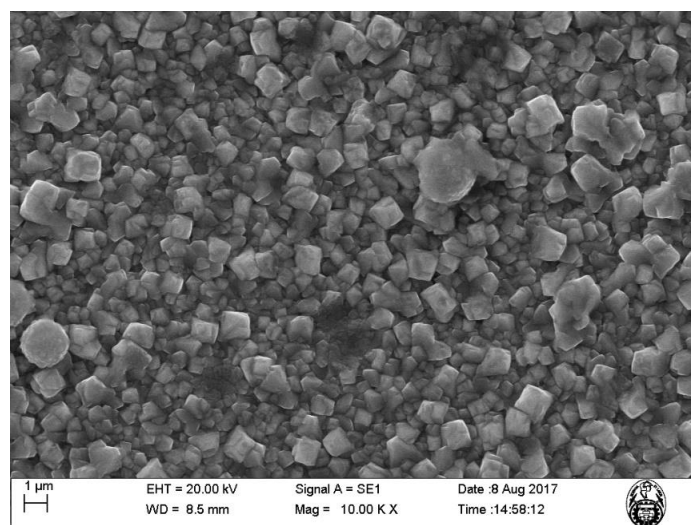


Fig. 56. *Microscopía Electrónica de Barrido de la película de Cu₂O sintetizada mediante Baño Químico.*

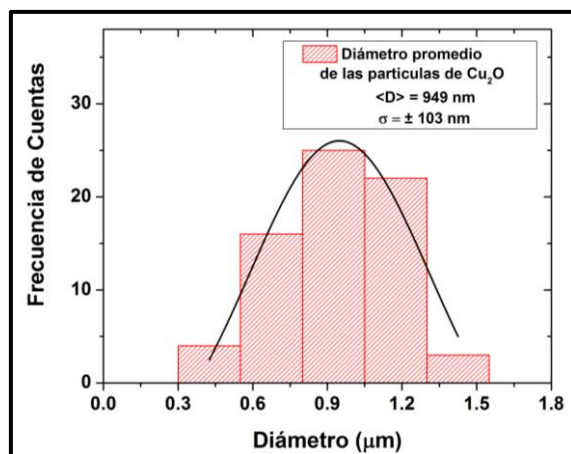


Fig. 57. *Distribución de Diámetros de las partículas finales de Cu₂O sintetizadas mediante Baño Químico.*

Se observa que la morfología de la película crecida de Cu₂O (Fig.56) tiene forma piramidal de base cuadrada con tamaño de partícula es de 949 ± 103 nm (Fig.57) siendo este tamaño alto debido al tiempo de crecimiento (3h) y la concentración de los reactivos del Baño Químico, además no se utilizó surfactante para el crecimiento de la película.

8.7.4. EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X)

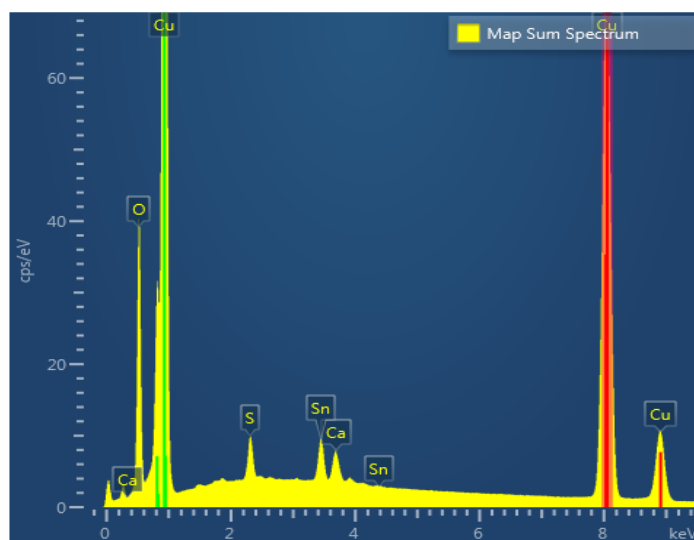


Fig. 58. *Espectroscopía EDS de las muestras con crecimiento de Cu₂O.*

Tabla 7. Porcentaje atómico de Cobre (Cu) y Oxígeno(O) en las muestras con crecimiento de Cu_2O obtenidas mediante EDS.

Elemento	Porcentaje Atómico
Cu	60.7 ± 0.2
O	35.8 ± 0.3
S	1.7 ± 0.2
Sn	1.4 ± 0.1

De acuerdo al espectro EDS (Fig.58) se observó la presencia de elementos como Cu, O, provenientes de la película de Cu_2O , Azufre (S) probablemente de restos del SO_3^{-2} presente en la síntesis por baño químico y Sn componente de la capa conductora del FTO. El porcentaje atómico de Cobre es de 60.7% es casi el doble del porcentaje de Oxígeno (35.8%), siendo el teórico de 2:1 para el Cu_2O , debido a la estequiometría del material. El oxígeno está en exceso debido a que hay presencia de S principalmente del SO_4^{-2} que contenía la solución precursora en el crecimiento.

8.7.5. Difracción de Rayos X (DRX)

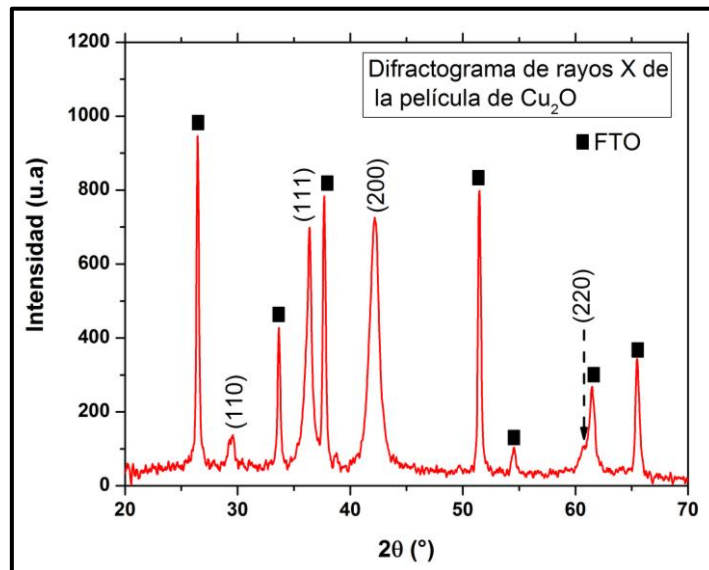


Fig. 59. Difractograma de rayos X de la película crecida de Cu_2O

El plano preferencial (ver Fig. 59) en este tipo de crecimiento de acuerdo a los difractogramas de rayos X realizados en trabajos anteriores^[122], es la cara (111), la cual da una morfología piramidal, pero de acuerdo a la síntesis realizada hay un aumento de la cara

(200) que llega al mismo nivel que la cara (111) propuesto en la referencia, propiciada posiblemente por el tipo de semillas (se trabajó con las semillas electrodepositadas con manitol) y el aumento de concentraciones de las soluciones precursoras de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_3 (se utilizó concentraciones mayores a las realizadas en la referencia).

Trabajos realizados con Ac. Láctico, donde sintetizan Cu_2O mediante electrodeposición a diferentes pH, el cristal muestra 4 caras piramidales orientadas en la dirección de los planos (200) y (111) dependiendo del pH [78], de acuerdo a esto a pH menores a 9 la tendencia de formación da preferencia a la cara (200), y al aumentar el pH la cara cristalina (111) es la preferencial en la mayoría de la síntesis. [123]

8.7.6. Espectroscopia Uv-Vis acoplado con Reflectancia Difusa.

Se realizó la espectroscopia Uv-Vis a la muestra de Cu_2O crecidas mediante Baño Químico, utilizando un módulo de reflectancia difusa y aplicando la ecuación de Tauc Plot:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}}$$

A partir de la Fig. 60 se determinó la banda prohibida de la película crecida de Cu_2O que fue de 1.99 eV, en comparación a la Fig. 50 se observa una gran disminución energética del cual se puede deducir del cambio de tamaño de partícula siendo esta del orden de micras, lo cual produce una disminución en la energía de banda prohibida.

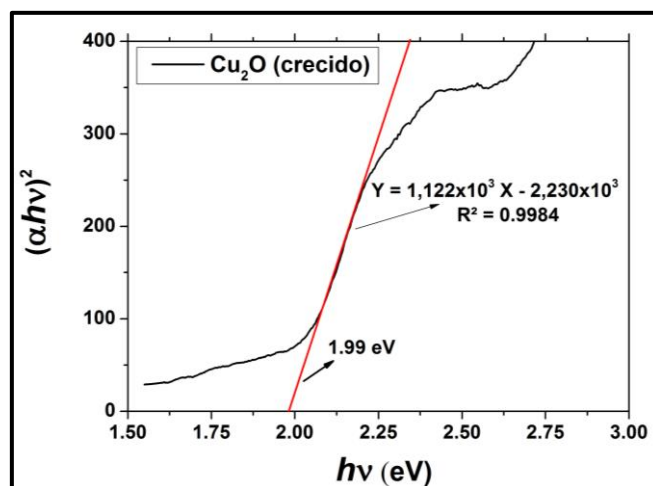
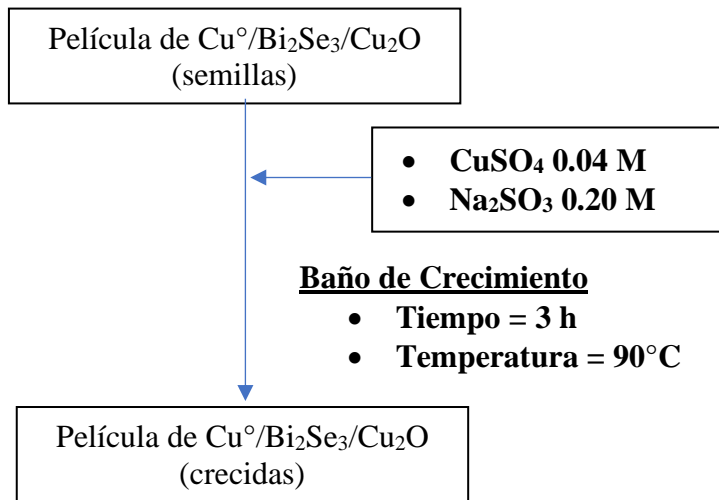


Fig. 60. Tauc Plot de la película de Cu_2O crecidas mediante Baño Químico sobre una película de semillas de Cu_2O .

8.8. Crecimiento de películas de Cu₂O mediante Baño Químico sobre películas de Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O(semillas).

Se preparó una solución de crecimiento ^[122] a partir de la reacción de CuSO₄.5H₂O 0.04 M y Na₂SO₃ 0.2M llevándolo a un pH de 7.2 con agitación durante 2h para luego filtrar la solución de color verde claro, la cual es utilizada para el Baño Químico. Esta solución es introducida en un frasco de tapa hermética en la cual previamente se introdujo la película de Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O (semillas), manteniendo una temperatura de 90 °C se realizó el crecimiento de Cu₂O durante 3 h, después del cual se lavó y seco a temperatura ambiente (ver Fig.61).



Esq.7. Proceso de Crecimiento de las películas de Cu₂O mediante Baño Químico sobre la película de Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O(semillas).



Fig. 61. Película de Cu₂O sintetizadas por baño químico sobre la película de Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O.

8.8.1. FE-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo).

Se observa que la morfología de la película crecida de Cu₂O (Fig.62) es piramidal con un promedio de tamaño de 960 ± 312 nm (Fig.63), esta diferencia se debe a que la base de crecimiento es distinta, en esta última hay la presencia de la película de Cu⁰/Bi₂Se₃, en cambio en la Fig.56 solo está presente la película de semillas de Cu₂O.

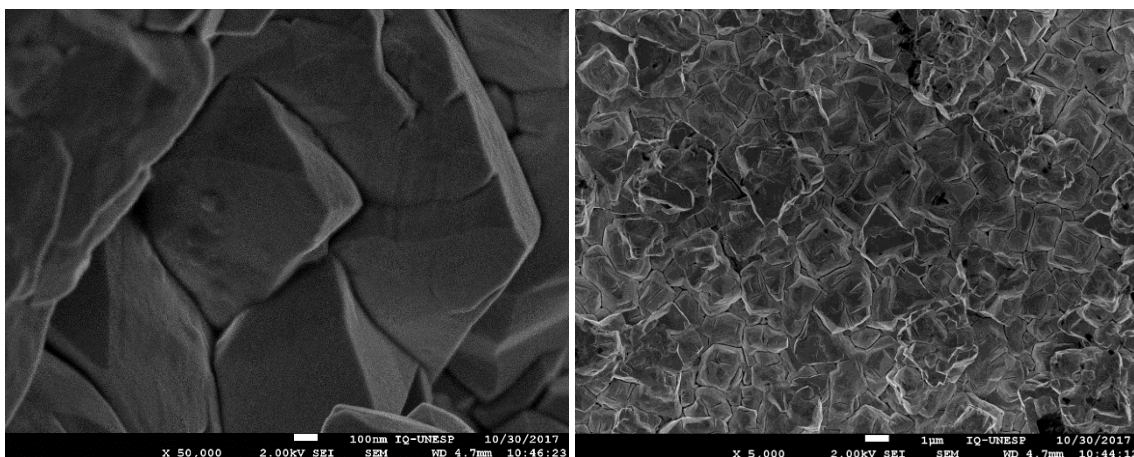


Fig. 62. Microscopía electrónica de Barrido de las películas de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (crecidas) a diferente magnificación de la imagen.

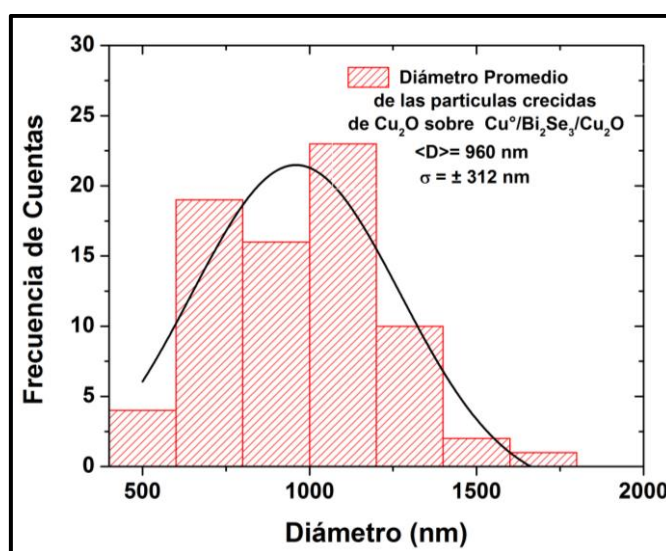


Fig. 63. Distribución de Diámetros de las partículas de Cu_2O sintetizadas mediante Baño Químico sobre película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (semillas).

8.8.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El plano preferencial y con el pico de difracción más intenso (ver Fig. 64) es la cara cristalina (111), perteneciente a la estructura cuprita del Cu_2O , que muestra un cambio estructural en comparación a la Fig.59 debido a la morfología que se observa de cubica a piramidal deformada, aun teniendo el mismo tipo de síntesis, el factor que ha provocado el cambio en la preferencia de planos cristalinos es el sustrato donde se sintetizó el Cu_2O por baño químico, siendo este sustrato la película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Se pueden observar picos pequeños de difracción de la película de Bi_2Se_3 (tendencia a ser amorfo), se muestra un plano cristalino preferencial (110) asociado a CuO , subproducto que podría formarse en la síntesis de Baño

Químico. El único pico asociado a Cu° aún está presente en el difractograma, pero en menor intensidad debido a que hay mayor cantidad de capas de estructuras cristalinas diferentes con lo que se obtienen planos preferenciales de mayor intensidad en otros ángulos.

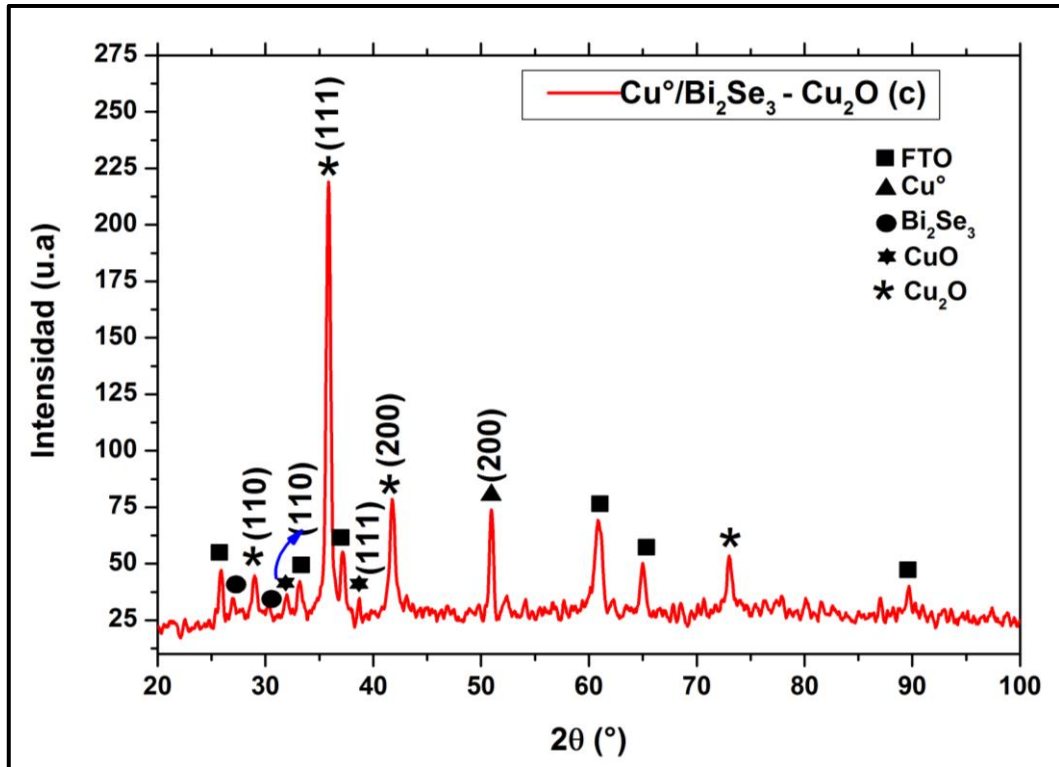


Fig. 64. Difractograma de Rayos X de la película de Cu_2O sintetizadas mediante Baño Químico sobre una película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$.

9. ENSAYOS DE REDUCCIÓN DE CO₂ **(RESULTADOS Y DISCUSIONES.)**

9.1. Evaluación fotoelectrocatalítica en la reducción de CO₂

Se realizaron medidas de fotocorriente evaluando diferentes películas sintetizadas, en ausencia de luz, con iluminación y con la presencia de CO₂ saturado en solución acuosa de sulfato de sodio, para evaluar la actividad fotoelectrocatalítica en función de la fotocorriente obtenida.

9.1.1. Fotocorriente de las Muestras.

Se sintetizaron películas de Cu₂O mediante la técnica de electrodeposición, a las cual llamaremos “películas de semillas” y sobre estas se hizo un crecimiento del mismo material mediante Baño Químico siendo estas las “películas crecidas”, sin contener Bi₂Se₃. Se realizaron medidas de fotocorriente utilizando una lámpara de mercurio de alta presión de 125 W (Philips,2014), dentro de un baño térmico, utilizando un equipo Chiller a 15 °C, con una solución de Na₂SO₄ 0.1M como electrolito de soporte para mejorar la conducción de la solución y siendo inerte a las reacciones de oxido-reducción permite evaluar las reacciones con la solución saturada de CO₂. Las medidas se realizaron mediante Voltametría Lineal en un rango de [0V: -1V] a una velocidad de 10 mV/s, los cuales mostraron una muy marcada diferencia en el cambio de corriente al incidir Luz y burbujear CO₂ en la misma solución. El burbujeo de CO₂ se hizo previamente durante 45 minutos en la solución de Na₂SO₄. Como se observa en la Fig. 65 hay una marcada diferencia entre las muestras sin luz y con luz, teniendo un aumento en las corrientes catódicas al incidir la luz. Por otra parte se nota una mejor respuesta con CO₂ saturado en la película crecida, en comparación con la película semilla (la corriente con luz y CO₂ se separa mejor con respecto a la corriente con solo luz).

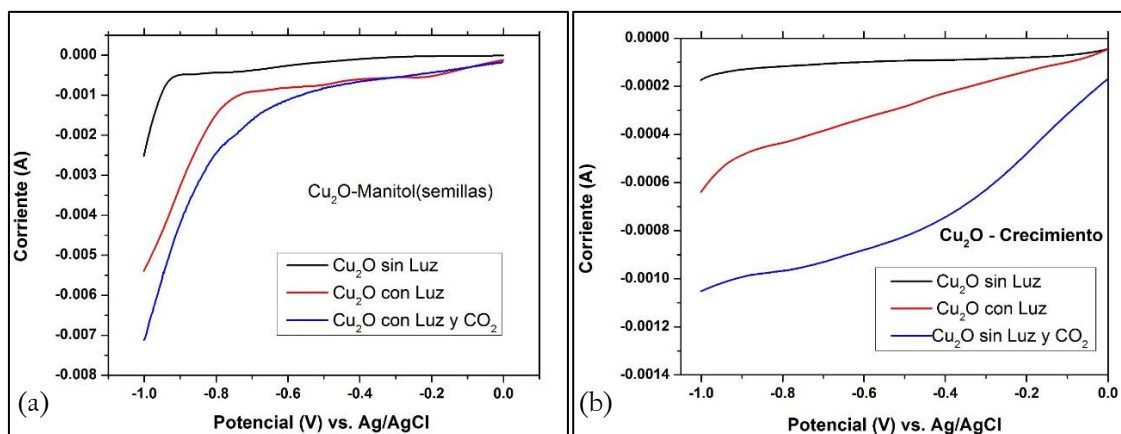


Fig. 65. Voltametría Lineal de las películas de Cu₂O (a) semillas y (b) crecidas sin contener Bi₂Se₃.

Se realizaron los mismos análisis con las muestras que contenían Bi_2Se_3 electrodepositadas a diferentes potenciales, trabajando en una ventana de potencial de $[-0.1\text{V}; -0.4\text{V}]$ para la síntesis de este material. De acuerdo con las voltametrías lineales, se observa un aumento de corriente cuando se saturó con CO_2 en la solución. La Fig. 66 (a) y Fig. 66 (b) (las películas que contienen Bi_2Se_3 electrodepositadas a -0.1V y -0.2V) presentan un pico de reducción de dióxido de carbono, eligiéndose estas películas para realizar las pruebas de reducción de dióxido de carbono.

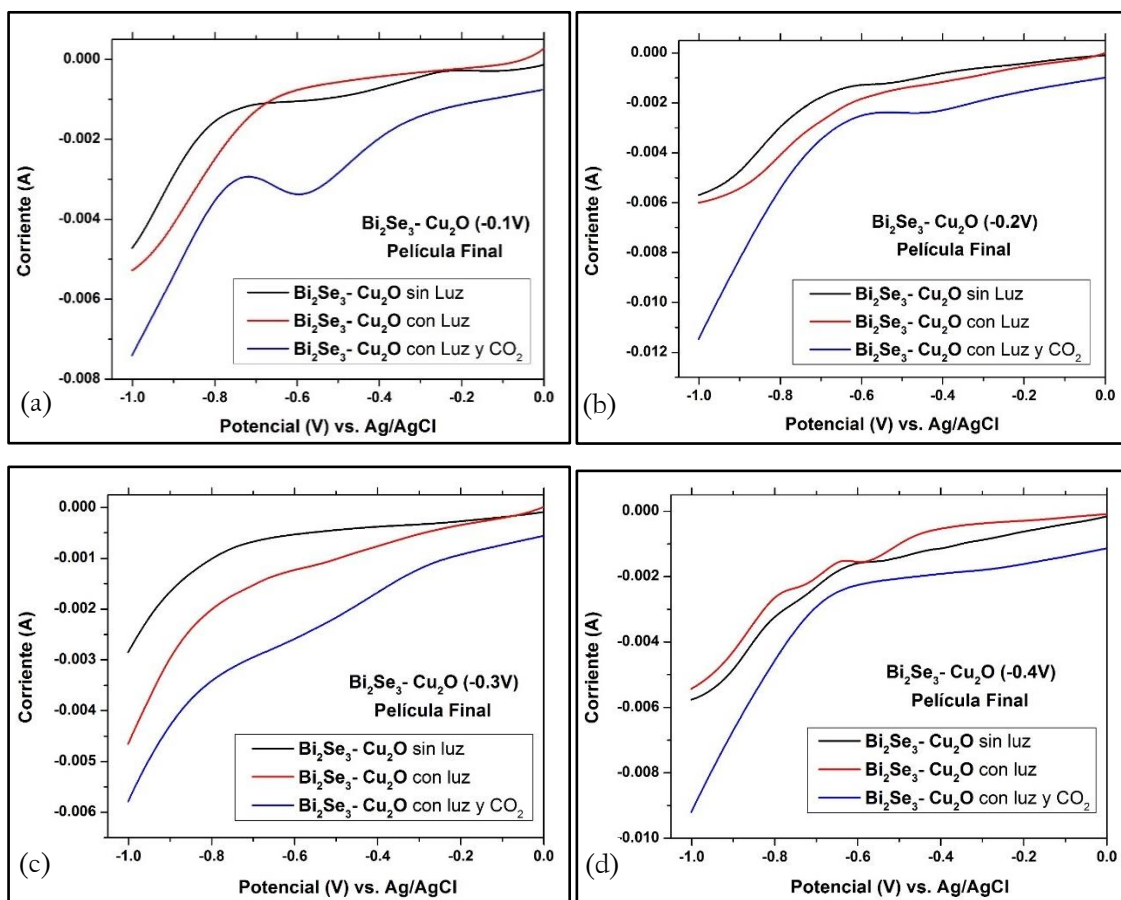


Fig. 66. Voltametría Lineal de las muestras sin luz, con luz y con saturación de CO_2 de las muestras que contenían Bi_2Se_3 a diferentes potenciales de electrodeposición (a) -0.1V , (b) -0.2V , (c) -0.3V y (d) -0.4V .

Durante el barrido de potencial en ausencia de luz no hubo generación de pares electrón-hueco en la superficie del electrodo en la Fig. 66, en contraste, cuando se expone la luz, manteniendo las mismas condiciones, induce a una fotocorriente catódica en la Voltametría lineal. Un semiconductor genera pares electrón-hueco en la superficie cuando es irradiado por fotones con energía mayor a la de la banda prohibida ($\lambda < 626\text{ nm}$ para el caso de la

película crecida de Cu_2O)¹²⁴.

El efecto de CO_2 sobre el semiconductor se muestra en las medidas de fotocorriente, los cuales se incrementan cuando se utilizan una solución saturada de CO_2 en Na_2SO_4 0.1M se trabajó con este electrolito de soporte debido a que en medio acuoso es inerte y tiene una buena conductividad en solución acuosa, esto sugiere que la interacción efectiva de CO_2 con el semiconductor incrementa la captura de CO_2 en la superficie del material¹²⁴. El CO_2 disuelto en el electrolito de soporte puede adsorberse fuertemente en la superficie del semiconductor (Cu-O), debido a sitios ácidos¹²⁵ (ver Fig. 67) y bases de lewis^{126,127}.

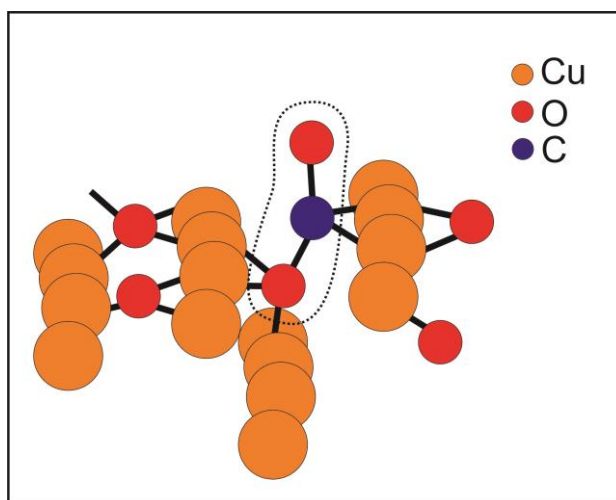


Fig. 67. Adsorción de CO_2 en la superficie de Cu_2O

9.1.2. Evaluación de los productos obtenidos en la fotoelectroreducción de CO_2 .

Para el estudio de la fotoelectroreducción de CO_2 se utilizó una celda electroquímica (ver Fig.68) que consta de un electrodo de trabajo (las películas finales de $\text{Cu}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$, que tuvieron como potencial de electrodeposición de Bi_2Se_3 -01,V y -0.2V), un contraelectrodo DSA(Ánodo Dimensionalmente Estable) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl , dentro de la celda se introduce una lampara de mercurio (125W) que esta protegida por un tubo de cuarzo(ver Fig. 69). Las reacciones fueron realizadas durante 2 horas con burbujeo constante de CO_2 para mantener la saturación del sistema. El tipo de solución electrolítica fue variable para evaluar el efecto del electrolito. Se trabajó con un baño termostático a 9 °C para mantener una alta solubilidad del CO_2 en el medio. Se utilizó un Potenciostato Galvanostato PG STAT 302 (Autolab, Países Bajos) para la fotoelectroreducción de CO_2 en el medio acuoso.

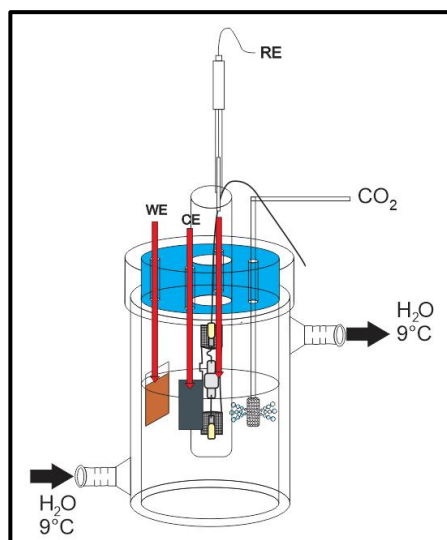


Fig. 68. Esquema del reactor utilizado para la fotoelectroreducción de CO₂.

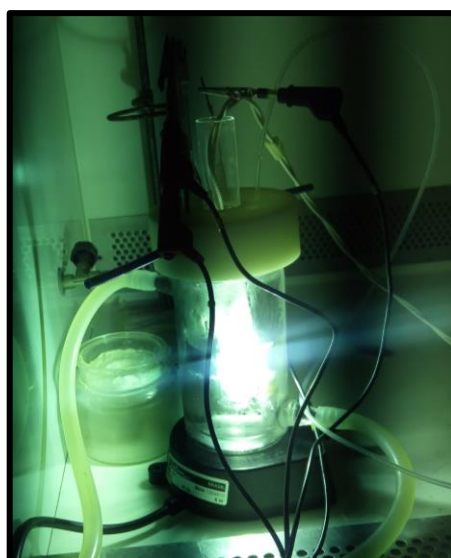


Fig. 69. Reactor empleado en la fotoelectroreducción de CO₂.

9.2. Mediciones con Cromatografía de Gases (GC).

Se utilizó un Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC-2010 (Japón, 2009), con detector de ionización de llama (FID). La metodología utilizada se basa en la toma de muestras (alícuotas de 3 mL) cada 30 min y su posterior medición mediante cromatografía gaseosa para determinar las concentraciones de metanol, etanol y acetona que se produce en las diferentes condiciones que se trabajó. El tratamiento de la muestra se realizó mediante la técnica de extracción SPME (Microextracción en fase sólida), en esta técnica se calienta la muestra a 60 °C y se extrae una alícuota de 0,5 mL de vapor utilizando una microjeringa,

que luego es inyectada dentro del Cromatógrafo de gases.

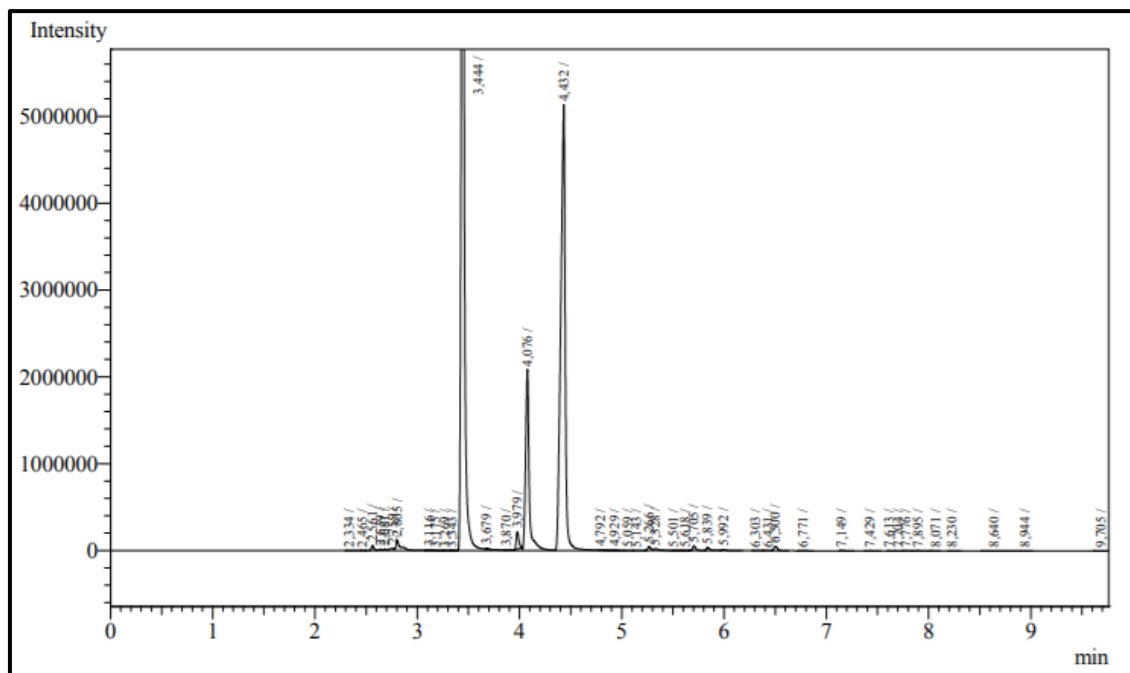


Fig. 70. Cromatografía Gaseosa de la muestra patrón que contenía acetona, metanol, etanol.

A partir de la Fig. 70 se obtuvo los tiempos de retención para cada componente analizado, utilizando estos tiempos de retención se determinó las concentraciones obtenidas en los experimentos realizados, previamente se realizaron las curvas de calibración correspondiente a cada compuesto, todo esto se puede observar en la Tabla N°6.

Tabla 8. Tiempo de retención y curva de calibración de los compuestos analizados mediante Cromatografía Gaseosa.

Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Curva de Calibración $y = a + bx$	R^2	LC (Límite de cuantificación)
Acetona	3.44	$b = 1.354 \times 10^7$ $a = 27\ 585.58$	0.958	0.02 μM
Metanol	4.08	$b = 80\ 062,94$ $a = 8\ 664.062$	0.994	0.21 μM
Etanol	4.43	$b = 1.429 \times 10^6$ $a = 61\ 121.74$	0.955	2.0 μM

9.2.1. Evaluación del Potencial Aplicado.

Se trabajó con una solución de Na_2SO_4 0.1M que previamente se hizo saturar con CO_2 durante 45 min. Se trabajó a diferentes potenciales de reducción (0.0V, -0.2V, -0.4V, -0.6V) durante 2 h en cada potencial, para poder evaluar la producción de metanol, etanol y acetona utilizando las dos películas seleccionadas anteriormente.

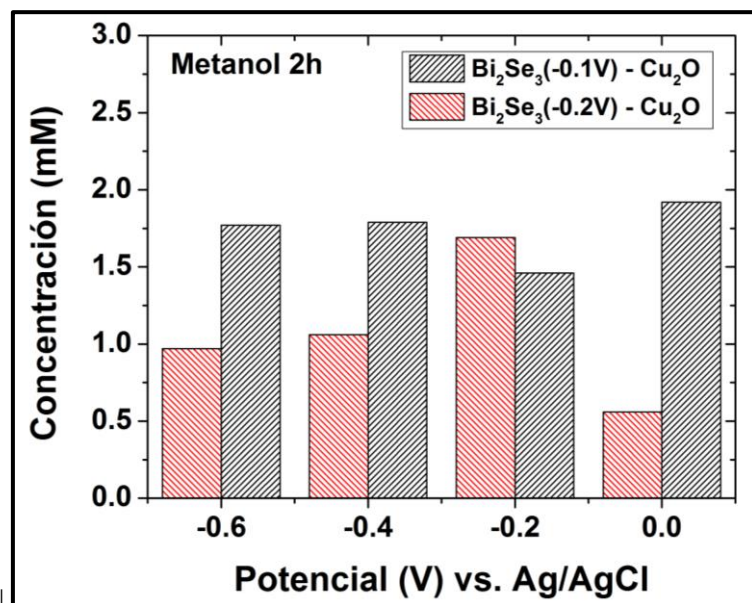


Fig. 71. Gráfica de producción de metanol en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.

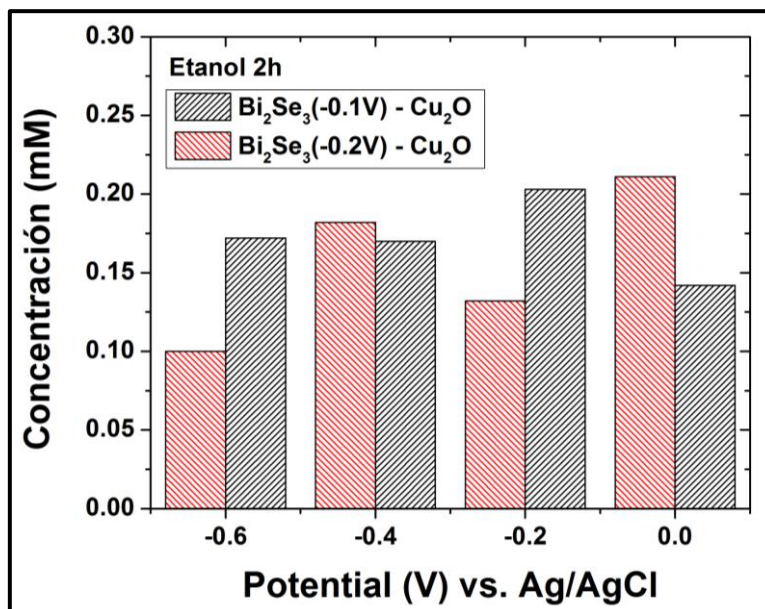


Fig. 72. Gráfica de producción de etanol en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.

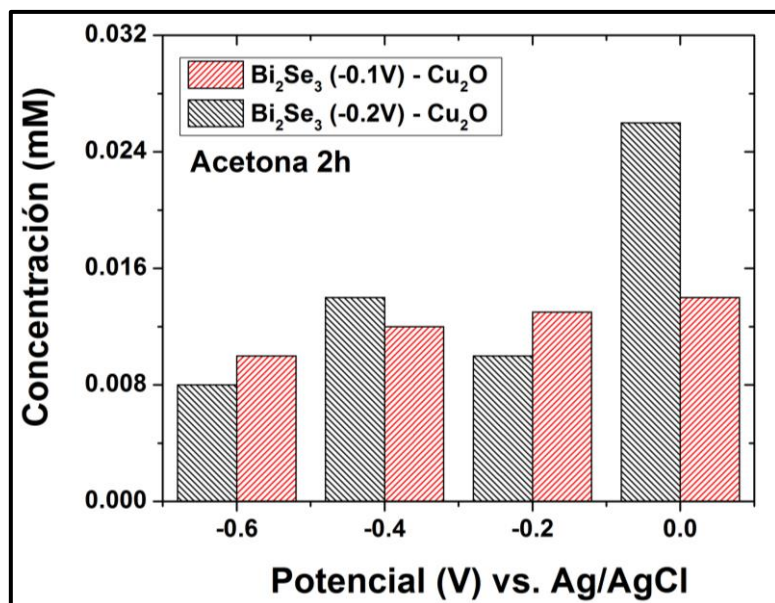


Fig. 73. Gráfica de producción de acetona en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.

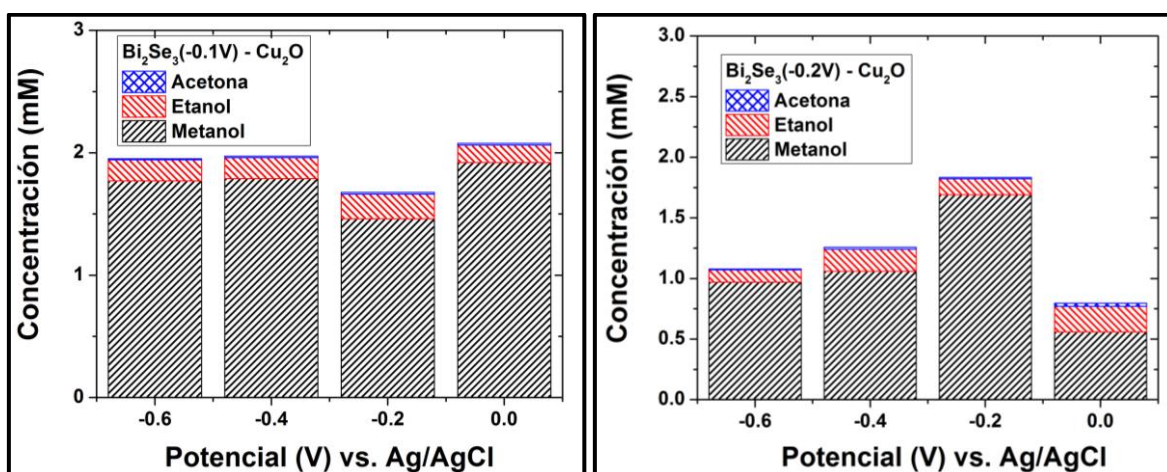


Fig. 74. Gráfica de productos obtenidos en los 2 diferentes películas, en función al potencial aplicado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.

De acuerdo a las Fig. 74 se observó que en los 2 electrodos sintetizados, la especie formada en mayor cantidad es el metanol, llegando a valores cercanos a 2 mM, a partir del cual se utilizó la concentración de metanol como variable de cambio para el estudio de los otros parámetros trabajados, es decir, se optimizó la máxima cantidad de metanol a partir de la modificación de otros parámetros (pH, electrolito y método de reducción de CO_2). Esta diferencia en la producción de metanol se debe a que las 2 películas utilizadas en el proceso se diferencian solo en el proceso de síntesis de Bi_2Se_3 siendo la óptima a -0.1V la cual a diferencia a la sintetizada a -0.2V tiene un mayor porcentaje de Selenio en la estructura

(Fig.39 y tabla N°4). De acuerdo a la literatura^[128], los seleniuros enriquecidos con selenio son buenos productores de hidrogeno en su superficie lo cual de acuerdo a los mecanismos de reducción de CO₂ es un paso intermediario para la formación de hidrocarburos y sus derivados oxigenados . De acuerdo a la Fig. 71 se encontró que la película que mejor produce metanol (1.92 mM) es la que contiene Bi₂Se₃ electrodepositado a -0.1V, debido a que se obtiene a un potencial bajo (0.0 V vs. Ag/AgCl) lo cual es relacionado a un menor gasto energético en su producción a comparación de la película que contiene Bi₂Se₃ electrodepositado a -0.2V que tiene una similar producción pero utilizando un mayor gasto energético (-0.4V vs. Ag/AgCl) . Con respecto a la producción de etanol (Fig.72) se encuentra que la película que contiene Bi₂Se₃ electrodepositado a -0.2V produce etanol (0.21 mM) a 0.0V utilizando un menor gasto energético con respecto a la película que contiene Bi₂Se₃ electrodepositado a -0.1V el cual produce etanol en cantidad similar pero a un potencial de -0.2V, un cambio en el tipo de electrodo que puede obtener mejoras en la producción de etanol. Igualmente, en la formación de acetona (Fig. 73) se puede observar que las películas que producen la mayor cantidad de etanol también producen mayor cantidad de acetona (0.026 mM) al mismo potencial (0.0V). Obteniendo en orden creciente de productos obtenidos a:

Metanol > Etanol > Acetona

El Cu₂O no es estable termodinámicamente (De una perspectiva termodinámica, la captura de electrones por el ion metálico como Cu(I) y Cu (II) presentes en una superficie semiconductor es viable, es decir, pueden reducirse a cobre metálico con el aumento del potencial catódico) dado que el potencial redox de estas especies son más positivas que el potencial límite de la banda de conducción del Cu₂O¹²⁹) durante la electroreducción de CO₂, debido a la posibilidad de ser reducido a través de la combinación del oxígeno superficial de Cu₂O con el hidrogeno en solvatación, formando agua y sitios de cobre superficial coordinadamente insaturados activos en la superficie de Cu₂O. A pesar de la inestabilidad del Cu₂O en las condiciones de electroreducción , el proceso de reducción de Cu₂O a Cu es lento desde el punto de vista cinético a bajos potenciales¹³⁰ ,concordando con lo encontrado en este trabajo al utilizar bajos potenciales (0.0 V vs. Ag/AgCl).

9.2.2. Evaluación del pH inicial de la solución.

Se trabajó con una solución de Na_2SO_4 0.1M que previamente se saturó con CO_2 durante 45 min, se realizó la reacción de reducción de CO_2 a diferentes pH (4, 6, 8, 10) durante 2 h en cada uno de ellos, para poder evaluar la producción de metanol trabajándose con la película en la que se obtuvo mejor producción de metanol y el potencial de 0.0V para obtener un menor gasto energético en la reacción.

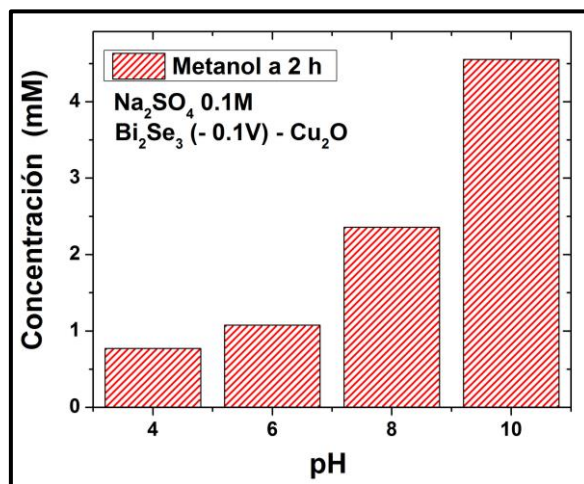


Fig. 75. Gráfica de producción de metanol en función al pH de la solución en la celda fotoelectroquímica.

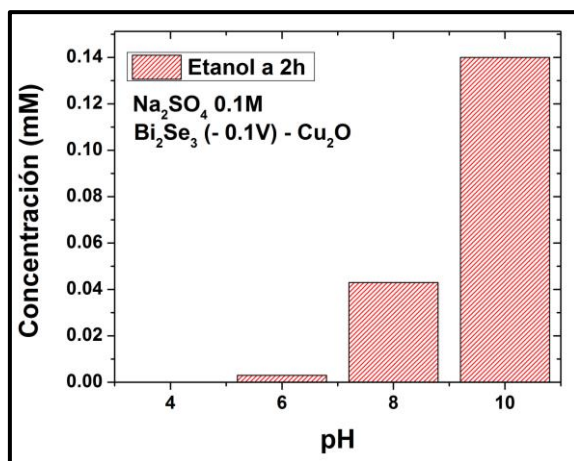


Fig. 76. Gráfica de producción de etanol en función al pH de la solución en la celda fotoelectroquímica.

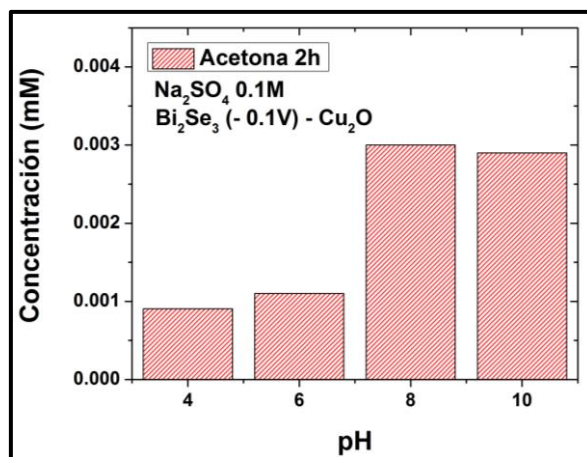


Fig. 77. Gráfica de producción de acetona en función al pH de la solución en la celda fotoelectroquímica.

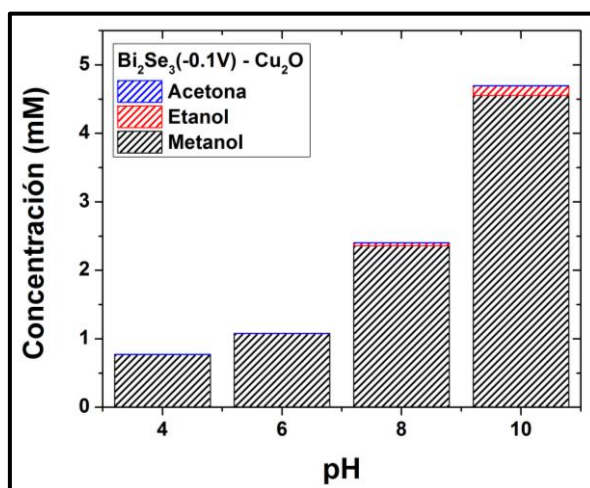


Fig. 78. Gráfica de productos obtenidos en función al pH utilizado en la celda fotoelectroquímica durante 2h.

De acuerdo con la Fig. 75, al aumentar el pH de la solución inicial de Na_2SO_4 aumenta la producción de metanol, teniendo como valor máximo 4.55 mM a un pH de 10, que después de 2 h de exposición de luz y el uso de un potencial de 0.0V vs. Ag/AgCl produjo un aumento exponencial ($Y = 0.2034 e^{0.3056\text{pH}}$, $R^2=0.977$, Y =concentración de metanol) de la concentración de metanol. Igualmente, en las figuras 76 y 77 se observa la misma tendencia hacia el etanol y la acetona, aunque con respecto a la acetona se observa un pH 8 empieza a mantenerse a una concentración aproximada de 0.003 mM, se evidencia también la mayor producción de metanol con respecto a los otros productos obtenidos (Fig.78)

Al momento de disolver CO_2 en el agua se forman las especies HCO_3^- , CO_3^{2-} y 2H^+ , entonces el pH de la solución tiende a disminuir hasta la región ácida ($\text{pH}<7$), utilizando electrolitos

como KCO_3 o hidróxido de sodio tienden a disminuir al mismo pH en el tiempo, pero cuando se usa un buffer la caída no es apreciable debido a su acción amortiguadora de pH ¹³¹.

9.2.3. Evaluación del Tipo de electrolito de soporte.

Se trabajó con tres soluciones diferentes de: Na_2SO_4 0.1M, NaHCO_3 0.1M, y un buffer de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.1M que previamente se hizo saturar con CO_2 durante 45 min. Se trabajó durante 2 h a un pH 10 para poder evaluar la producción de metanol trabajándose con la película con la que se obtuvo la mejor producción de metanol y con el potencial de 0.0V.

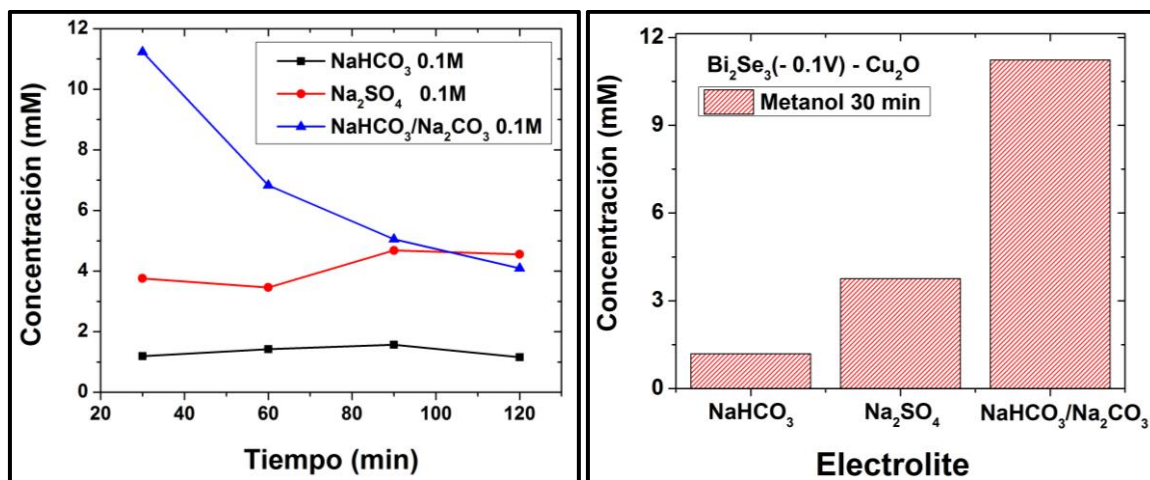
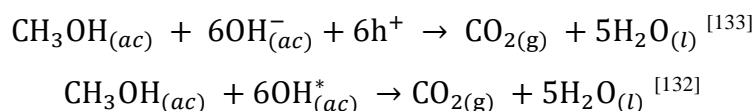


Fig. 79. Gráfica de producción de metanol en función al tiempo y el tipo de electrolito de la solución en la celda fotoelectroquímica.

Tomando en consideración que los huecos (h^+) son desplazados eficientemente hacia la superficie del semiconductor cuando es incidido la luz y que el metanol es conocido como un material reactivo preferencial de huecos (llamado “*scavenger*”¹³²), alcanzando una alta eficiencia atrapando huecos, provocando entonces que la formación de metanol sea afectado por esta reacción con los huecos. Además los electrones fotogenerados pueden producir especies OH^* radicalario que puede oxidar el metanol producido formando CO_2 y H_2O ¹³², involucrando las siguientes reacciones:



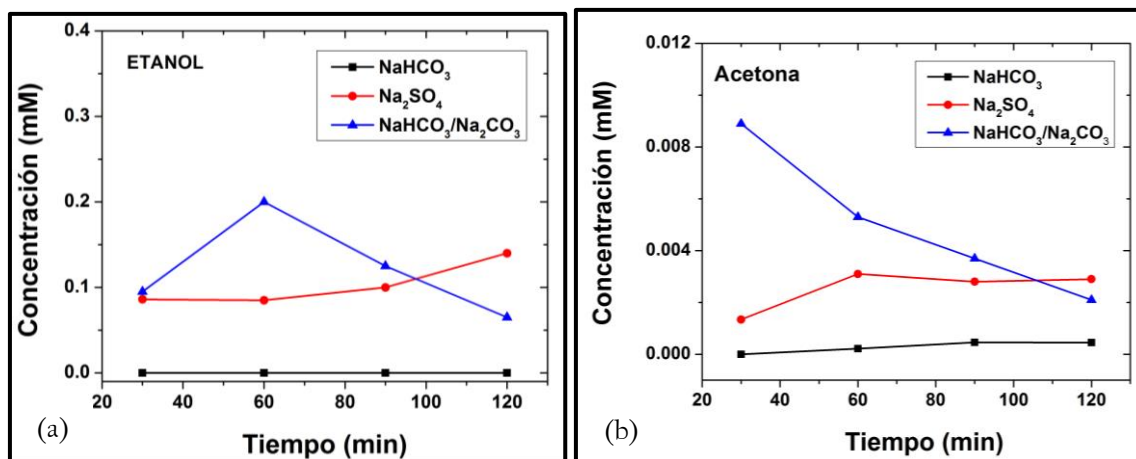


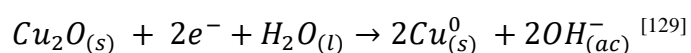
Fig. 80. Gráfica de producción de etanol(a) y acetona(b) en función al tiempo y el tipo de electrolito de la solución en la celda fotoelectroquímica.

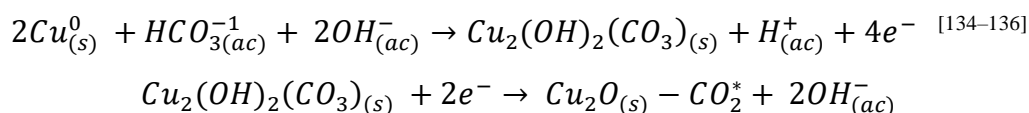
De acuerdo a la Fig.79 se observa que la muestra que contiene el buffer de NaHCO₃/Na₂CO₃ produce una alta concentración de metanol (11.2 mM) en los primeros 30 min de reacción, pero tiende a disminuir en el tiempo a comparación con el Na₂SO₄ que, si tiene una tendencia a aumentar, siendo el NaHCO₃ la solución que menor cantidad de metanol produce en las mejores condiciones encontradas. 1.5 mM de metanol producido. Con respecto a los producción de etanol y acetona (Fig.80) siguen la misma tendencia en la disminución de los productos con el tiempo, y teniendo como valor común que el electrolito de soporte NaHCO₃/Na₂CO₃ tiene una alta formación en los primeros tiempos y luego disminuye con el aumentar del tiempo, esto se debe a que en la celda, el cátodo está formado alta concentración de metanol, pero como no hay alguna membrana de separación entre el cátodo y el ánodo, los productos formados dentro de la solución están reaccionando en la superficie del ánodo, lo cual produce una disminución progresiva del producto.

Es conocido que la presencia de bicarbonato (HCO₃⁻) en solución pueden atrapar electrones fotogenerados y disminuye la separación de cargas formado durante el proceso¹²⁴.

Entonces una propuesta de superficie sería una parcial reducción de Cu₂O, trabajando a pH básico, en donde la heterojunción Bi₂Se₃-Cu₂O aumenta la cantidad de electrones en la superficie debido a la mayor separación de cargas, al momento de la incidencia de luz, produciendo una capa de Cu⁰ que procede a reaccionar con el HCO₃⁻¹ formando una superficie de Cu(OH)₂CO₃ ^[134], pero que es afectada por el proceso continuo de fotoreducción formando una nueva superficie, el enlace Cu₂O-CO₂.

Se sugiere como una hipótesis del proceso las siguientes reacciones:





9.2.4. Comparación de Fotocatálisis, Electrocatálisis, Fotoelectrocatálisis.

Se utilizó la solución de Na₂SO₄ 0.1M debido a que en el análisis anterior se observó que este mantenía una concentración alta y estable de metanol con el tiempo. Para evaluar las pruebas de fotocatalisis y electrocatálisis, a pH 10, con respecto a la prueba con electrocatálisis, solo se trabajó a potencial de 0.0V sin presencia de la luz de la lámpara, en cambio con la prueba de fotocatalisis, se realizó sin potencial solo con el efecto de la luz de la lámpara. Los resultados se pueden observar en la Fig. 81 donde la producción de metanol es muy alta al trabajar con fotoelectrocatálisis (4.55mM) y en segundo lugar se encuentra la electrocatálisis, el cual produce 0.66 mM , siendo la fotocatalisis la de peor rendimiento al producir 0.55mM de metanol, esto se debe a que los procesos de fotocatalisis son más lentos que los procesos de electrocatálisis ,siendo la fotoelectrocatálisis el que genera gran cantidad de metanol en una relación de 8 a 1 aproximadamente con respecto a la electrocatálisis, esto debido a el proceso de sinergia que se encuentra dentro de las partes que componen a la fotoelectrocatálisis que son la electrocatálisis y la fotocatalisis.

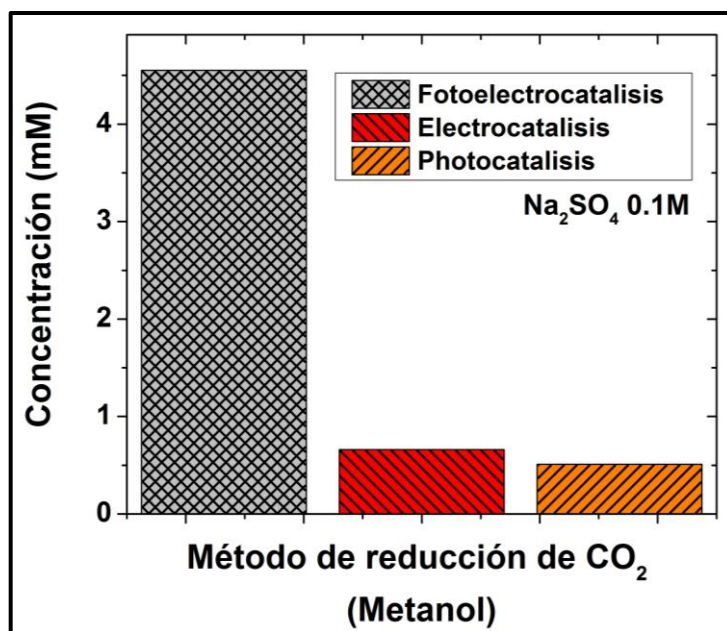


Fig. 81. Gráfica de producción de metanol en función al método utilizado para la producción de metanol en una celda fotoelectroquímica.

El proceso está basado en la fotogeneración de electrones en la superficie del semiconductor tipo “n” y es atrapado por el semiconductor tipo “p”, donde se produce la reacción de

reducción del CO_2 . El mecanismo inicia con los fotones con energía mayor a la banda prohibida ($h\nu > E_g$) son absorbidos por el semiconductor, generando electrones que se desplazan de la banda de valencia hacia la banda de conducción en los semiconductores, generando huecos en la banda de valencia de ambos semiconductores. Los electrones de la banda de conducción Bi_2Se_3 son capturados por los huecos de la banda de valencia del Cu_2O siguiendo el mecanismo tipo 2 de heterojunciones, basados en el Fig. 82. Entonces hay más electrones generados en la banda de conducción del Cu_2O que son libres de reaccionar con aceptores de electrones (CO_2).¹³² La mayor actividad fotocatalítica en las heterojunciones es debido a la formación de un campo electrostático que promueve la mejor separación de cargas.

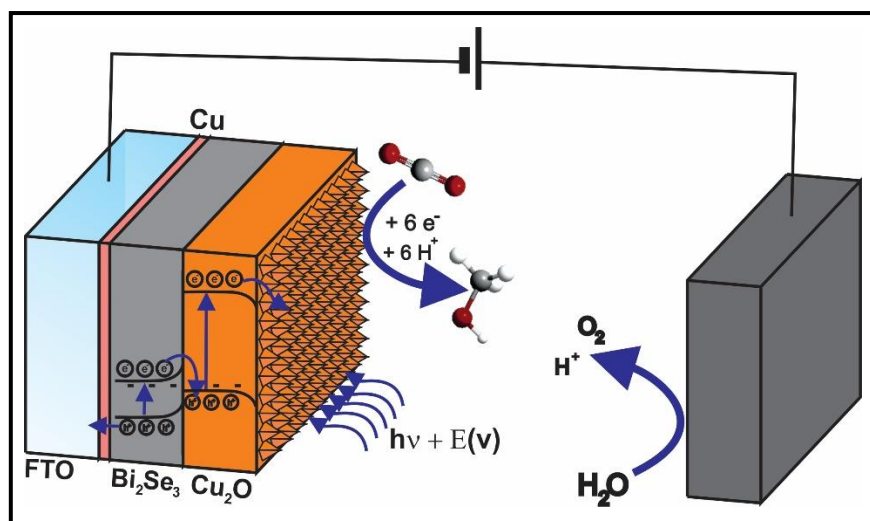


Fig. 82. Mecanismo de fotogeneración de los pares electrón-hueco en el sistema Bi_2Se_3 - Cu_2O basado en un esquema de heterojunción Tipo 2 y su posterior uso en la fotoelectroreducción de CO_2 .

9.2.5. Espectroscopia Uv

Se realizó la espectroscopía Uv con un rango de 190 nm a 350 nm de las muestras obtenidas después de la fotoelectroreducción de CO_2 , con el fin de encontrar materiales derivados de aldehídos y cetonas. En el caso de los alcoholes el rango de absorción es de 200 a 220 nm^[137] y de los aldehídos y cetonas es de 270nm a 300nm, para poder determinar su concentraciones mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC), y de acuerdo a las gráficas de la Fig.83 se pueden observar que solo en la muestra que contiene como electrolito de soporte NaHCO_3 hay la presencia de la banda a 280 nm, lo cual genera la presencia de algún producto derivado de cetona o aldehído, siendo estas muestras la que se tomaron para ser el análisis por HPLC. Además, en la Fig. 83 también podemos observar

que la muestra que se trabajó en el buffer $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ presenta una absorbancia negativa en la zona de 220 nm (en la cual se encuentra la banda de absorción del carbonato^[138]), teniendo alta absorbancia negativa en todos los tiempos esto debido a que el proceso de reducción de CO_2 con el buffer ha incluido al carbonato (CO_3^{2-}) como otro reactivo más y ha consumido el electrolito para transformarlo a metanol lo cual hace que disminuya la absorbancia desde su línea base (que se realiza con los electrolitos iniciales).

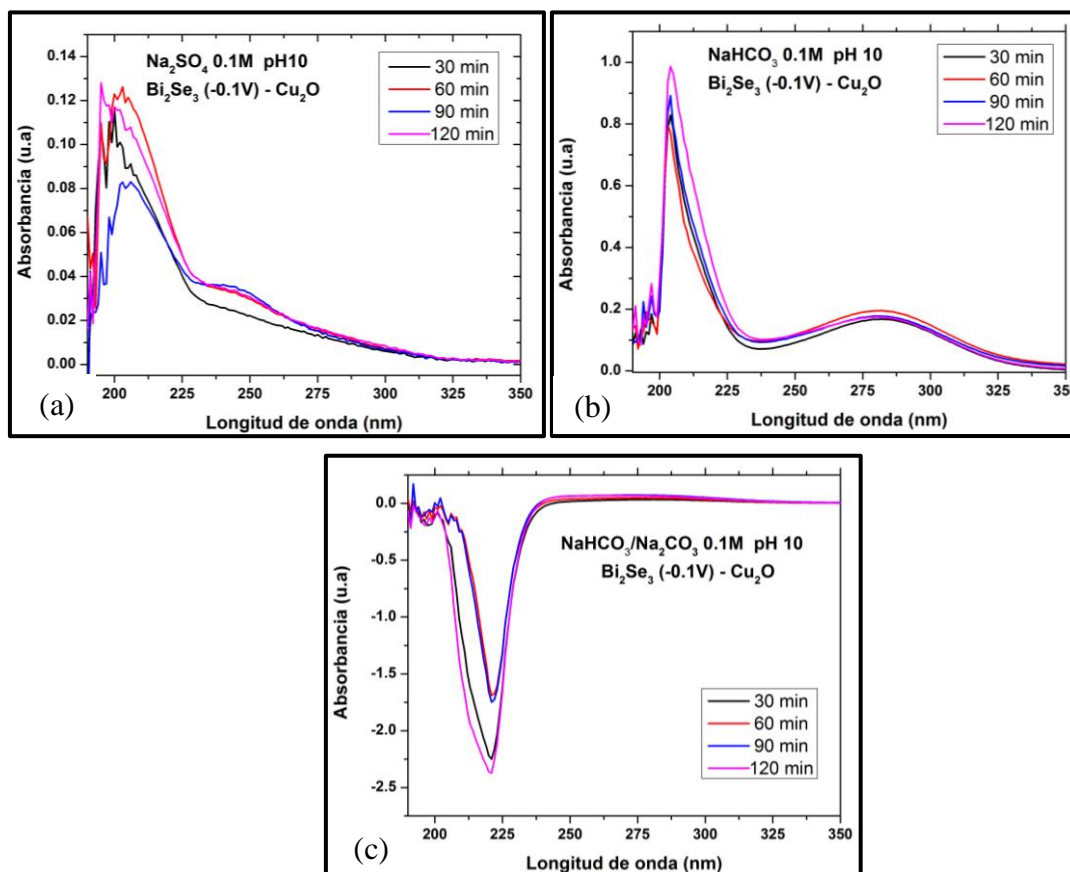


Fig. 83. Espectros Uv de las muestras después de la reducción de CO_2 obtenidos a diferentes electrolitos Na_2SO_4 (a), NaHCO_3 (b), $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (c).

9.3. Mediciones de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC).

Las mediciones de HPLC se realizaron utilizando un equipo Shimadzu LC-10AD VP que tiene un detector de arreglo de diodos, y una columna C18 Phenomenex. Se realizaron las determinaciones de formaldehído, acetaldehído y acetona utilizando la metodología encontrada y validada en la literatura^[139], trabajando con la técnica de derivatización de acuerdo con la metodología adaptada de la misma. Una solución de 2,4-DNPH (2,4-dinitrofenilhidrazina) como reactivo para la derivatización fue preparada a partir de 0.8 g de

2,4-DNPH, seguida de la adición de 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. A esta solución, bajo agitación, se agrega 6 mL de agua ultrapura, hasta la total solubilización del compuesto. A continuación, se añadieron 20 ml de etanol 95%. Después este procedimiento, se preparó la solución de la muestra a analizar que contenía los compuestos (acetona, formaldehído y acetaldehído) en etanol, disolviendo 2 mL de la muestra en 1.5 ml de etanol 95%. A esta solución se añadió, bajo agitación, 4 mL de la solución de 2,4-DNPH recién preparada. Después se dejó en reposo 10 minutos bajo temperatura ambiente, se observó la completa precipitación del compuesto formado. Después la mezcla se filtró y los correspondientes derivados carbonílicos de la 2,4-DNPH formados fueron recristalizados con etanol absoluto en reflujo a 80 °C, luego se dejó en reposo a temperatura ambiente y se llevó a refrigeración a 4°C para la precipitación completa del producto. Se realizó la filtración de los cristales producto de la reacción de derivatización los cuales fueron redisolueltos en 5mL de acetonitrilo para su análisis por HPLC. Se determinaron las curvas de calibración (Fig.84) de los compuestos a analizar obteniendo un buen coeficiente de linealidad (R^2) mayores a 0.99.

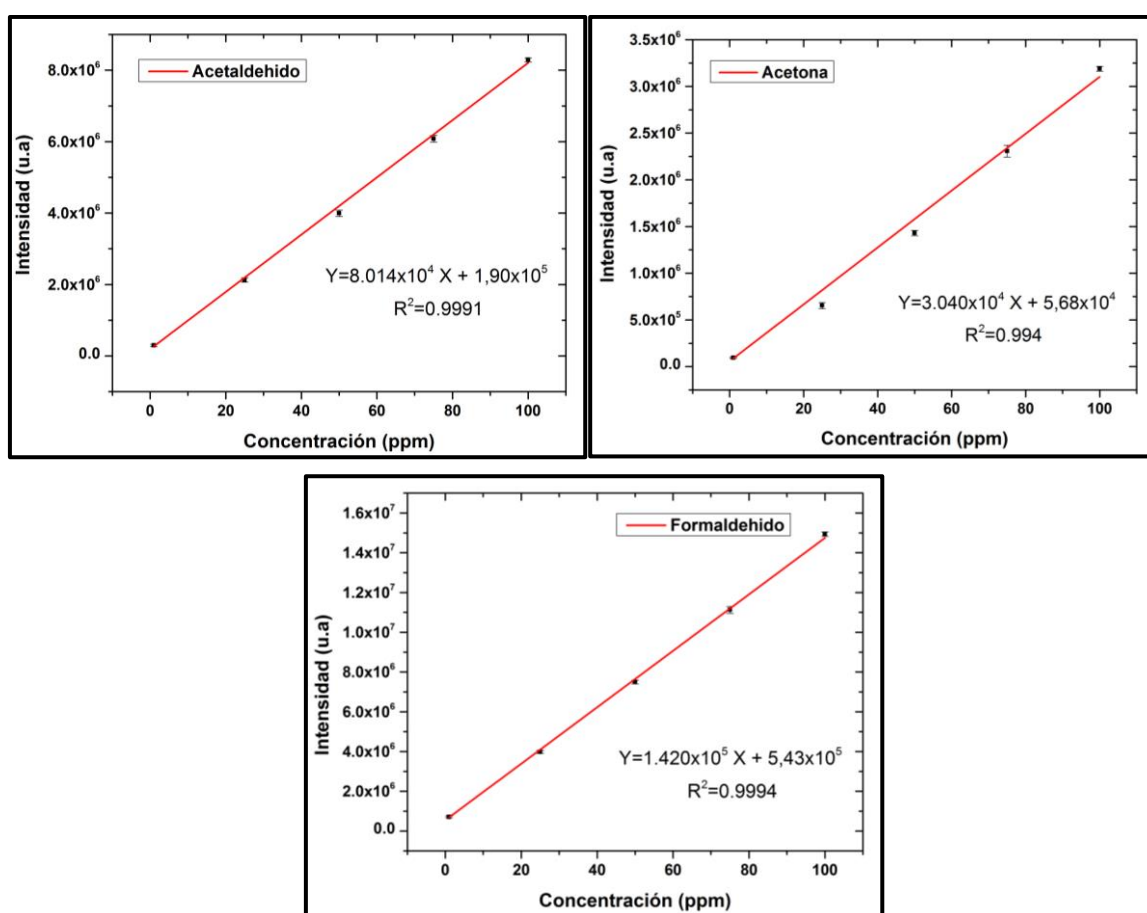


Fig. 84. Curvas de calibración de los estándares de aldehídos y cetonas determinados por HPLC.

Tabla 9. *Tiempo de retención y curva de calibración de los compuestos analizados mediante Cromatografía Gaseosa.*

Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Curva de Calibración $y = a + bx$	R²	LC (Límite de cuantificación)
Acetona	6.20	$b = 3.04 \times 10^4$ $a = 5.68 \times 10^4$	0.994	0.07 ppm
Acetaldehído	7.05	$b = 8.014 \times 10^4$ $a = 1.90 \times 10^5$	0.999	0.07 ppm
Formaldehido	9.78	$b = 1.420 \times 10^5$ $a = 5.43 \times 10^5$	0.999	0.08 ppm

La reacción que involucran la derivatización está compuesta por el mecanismo que se presenta en la Fig. 85, en la cual el 2,4-DNPH produce una reacción de condensación con el derivado carbonílico que se tenga, teniendo como producto derivado del fenilhidrazona y subproducto el agua, dentro del mecanismo podemos encontrar dos tipos de reacción: la primera etapa es una reacción de nucleación y adición del 2,4-DNPH con el grupo carbonilo ($-C=O$) del compuesto a analizar, la segunda etapa es la reacción de eliminación donde se libera una molécula de agua y se produce el derivado de fenilhidrazona, este último tiene una baja polaridad convirtiéndolo en un compuesto insoluble en medio etanólico a bajas temperaturas.

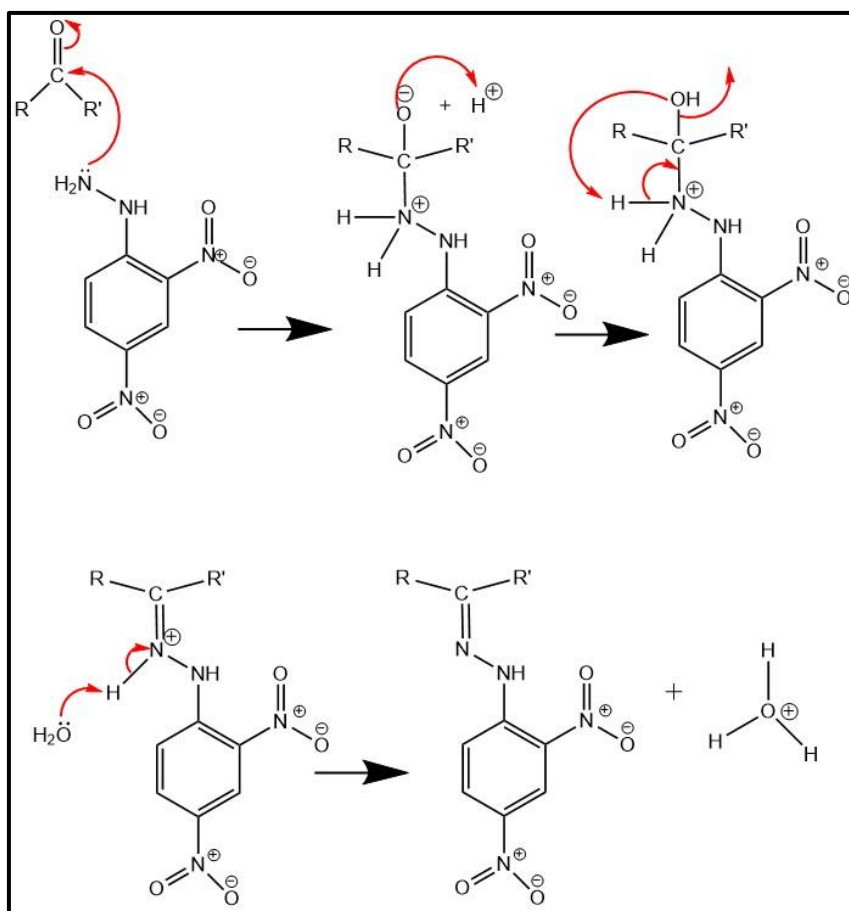


Fig. 85. Mecanismo de reacción del proceso de derivatización con 2,4-DNPH a compuestos carbonílicos.

De acuerdo a la Fig.86 se puede observar la presencia de los 3 componentes que va en aumento con el tiempo, siendo el componente de mayor presencia la acetona (CH_3COCH_3) con un máximo de 90.56 ppm, luego le sigue el acetaldehído (CH_3CHO) con 12,02 ppm y termina con una baja concentración de formaldehído (HCHO) con 1.33 ppm, estos últimos productos son aldehídos de 1 y 2 carbonos que son productos iniciales de la reducción de CO_2 en este caso un paso intermedio para las formaciones de alcoholes y cetonas, por lo que es favorable la poca presencia de formaldehído ya que explica que la mayor parte de la reducción de CO_2 ha terminado en la presencia de metanol, además la presencia regular de acetaldehído indica que no se ha llegado a reducir completamente a alcohol, lo que refiriéndonos a la Fig. 80 (a) explica por qué no hay formación de etanol utilizando como electrolito de soporte NaHCO_3 .

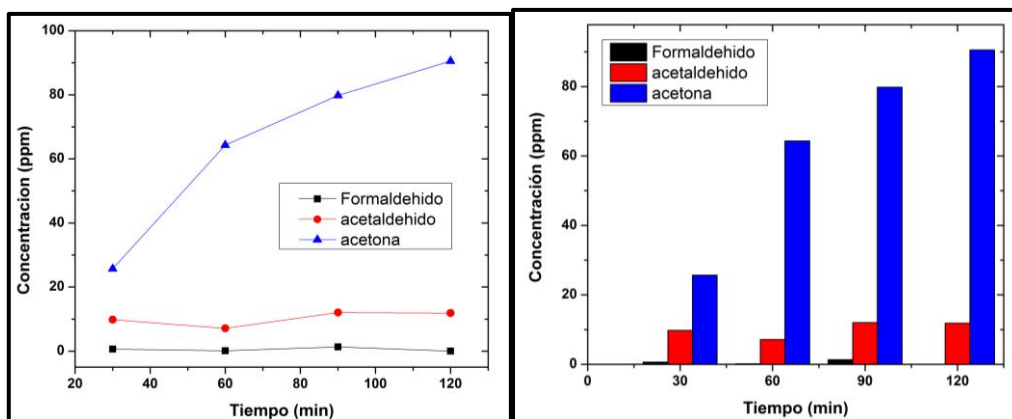


Fig. 86. Gráfica de producción de Formaldehído, acetaldehído y acetona en función al tiempo y en comparación de producto obtenido en la celda fotoelectroquímica.

9.4. Difracción de Rayos X.

Se realizó la difracción de rayos X sobre las muestra que se utilizaron en la fotoelectroreducción de CO_2 en solución de Na_2SO_4 , obteniéndose aun presencia de Cu_2O en la muestra (Fig.87(a)) pero en la relación de picos de los planos (111) y (200) ha disminuido con respecto a la muestra inicial (Fig.64) además se observa que el único pico del difractograma de Cu° aparece en alta intensidad con respecto a los picos de difracción del Cu_2O , esto debido al proceso de reducción de CO_2 que produce que parte de la superficie del material se reduzca de Cu(I) a Cu(0) . También se realizó la difracción de rayos X sobre la muestra que fue utilizada con el buffer $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ en el proceso de reducción de CO_2 , obteniéndose que los picos de difracción y el plano preferencial (111) cambia fuertemente con el difractograma de la muestra inicial (Fig. 64) dando a entender que con el uso del buffer puede modificar la estructura y reordenar las caras preferencial siendo principal en este medio el plano (100) en la Fig.87(b).

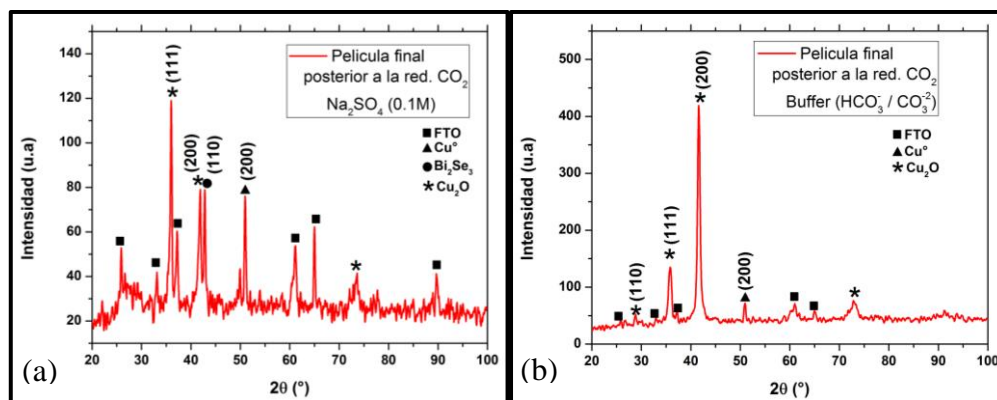


Fig. 87. Difractogramas de Rayos X de las películas de la película después de la fotoelectroreducción de CO_2 en sulfato de sodio (a) y en el Buffer de Carbonato (b).

Los análisis computacionales realizados en literatura por Qi, L. y colaboradores¹³⁰ en fase gas y en solvente acuoso explican parte del mecanismo de reducción de CO₂ en Cu₂O. Estos inician el análisis en fase gaseosa con el CO* adsorbido al centro del átomo de cobre donde se puede observar que la primera etapa menos energética es la formación de CHO* (el cual está adsorbido vía un enlace carbono como sitio puente entre el oxígeno unido al cobre adyacente) y la no formación de COH* debido a su alta barrera energética de formación de este último (no existiría como primer paso la protonación del oxígeno), la siguiente hidrogenación produce CH₂O*, siendo más favorable que el CHOH*, la siguiente etapa es la de CH₃O* el cual es adsorbido vía enlace de oxígeno al sitio puente de iones cobre y el grupo metilo orientado hacia fuera de la superficie. La formación de CH₄ es más favorable que la hidrogenación del oxígeno del CH₃O* en la superficie de Cu₂O en la cara (100) es aquí donde radica la importancia del medio acuoso, donde la molécula CHO* es adsorbida en la superficie mediante un enlace del carbono al puente metálico y el oxígeno apuntando al hidrógeno del agua, haciendo un efecto de solvatación, cambiando el tipo de adsorción en la segunda protonación, debido a que se forma un intermediario CHO--H*-OH* en donde el oxígeno de la molécula captura un hidrógeno del agua, lo cual deja un OH* residual, el cual forma un puente de hidrógeno con el CH₂OH*. Esto permite determinar que el agua produce un cambio en la adsorción y participa en la reacción, esto permite afirmar que la formación de CH₃OH es promovida por la solvatación dejando de lado la formación de CH₄ (el efecto de solvatación es crucial para la reducción de CO₂ a metanol), mientras que para una película de Cu⁰(111) el medio de solvatación genera como intermediario en la superficie COH* que a diferencia del Cu₂O produce CH₄ como paso final del mecanismo, siendo este (CH₄) más favorecido que el metanol en cobre metálico¹³⁰. Cuando se trabaja a potenciales más catódicos, la producción de metanol disminuye debido a que la superficie de Cu₂O empieza a transformarse en Cu⁰ metálico; es decir, se llega a la zona de reducción de Cu(I) a Cu(0), explicando así, la formación de metanol a bajos potenciales (cerca de 0.0 V vs. Ag/AgCl)¹³⁰.

En resumen, el Cu₂O promueve la hidrogenación de CO* hacia CHO* mientras que el Cu⁰ promueve la formación de CO* hacia COH* todo esto por efecto de la solvatación¹³⁰.

Se ha encontrado en literatura¹⁴⁰ que la creación de heterojunciones en específicos planos cristalinos de los fotocatalizadores gobiernan el desempeño fotoelectrocatalítico de estos materiales, es decir que la separación de cargas depende del alineamiento de bandas (banda de conducción y banda de valencia) de las heterojunciones formadas en cada cara cristalina.

La dependencia de la orientación de las caras cristalinas en las propiedades del Cu₂O han demostrado que en la cara cristalina (100) ¹⁴¹ tiene lugar la mayor electroactividad. Se puede atribuir a la mayor densidad de átomos de Cu en esa cara, creando sitios estructurales electroactivos para la transformación de Cu₂O hacia CuO. Otros autores también demuestran que fácilmente puede pasar de Cu(I) a Cu(II) en la cara (100) donde hay terminaciones Cu. Se ha demostrado que la cara cristalina (100) tiene mayor concentración de vacancias de oxígeno¹⁴², mientras que las caras (111) tienen la menor concentración de vacancias de oxígeno, haciéndolo menos reactivo para el paso de Cu(I) a Cu(II), lo cual podría dar la posibilidad que esta última cara cristalina produzca fácilmente el paso a Cobre metálico (Cu(I) a Cu⁰), y que de acuerdo a la hipótesis realizada, la reacción entre el bicarbonato y la estructura reducida de Cobre finaliza en una superficie Cu₂O-CO₂* que tiene una orientación preferencial (cara cristalina (100)) para la reducción de CO₂.

9.5. Espectroscopia de Impedancia y Mott-Schottky.

Se realizaron los análisis mediante espectroscopia de impedancia de las etapas de electrodeposición de la película final partiendo de la película de Cu⁰/Bi₂Se₃, luego la de Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O (semillas) y finalmente la película de Cu⁰/Bi₂Se₃/Cu₂O (crecidas), trabajando con la muestra de Bi₂Se₃ electrodepositada a -0.1V, todos estos análisis se realizaron en una solución Buffer de KH₂PO₄ (0.1 M) a pH 7, utilizando la ecuación de Mott-Schottky se pudo realizar las gráficas de la Fig. 88, trabajando a una frecuencia de 6 Hz, de las cuales se determinaron los datos de la tabla N^o4.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{(\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D)} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right)$$

Donde C es la capacitancia del sistema, A es el área del electrodo, N_D es el número de portadores de carga, V es el potencial vs. Ag/AgCl, V_{FB} es el potencial de banda plana, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, “e” es la carga del electrón, ε es la permitividad eléctrica en el vacío y ε₀ es la constante dieléctrica del material.

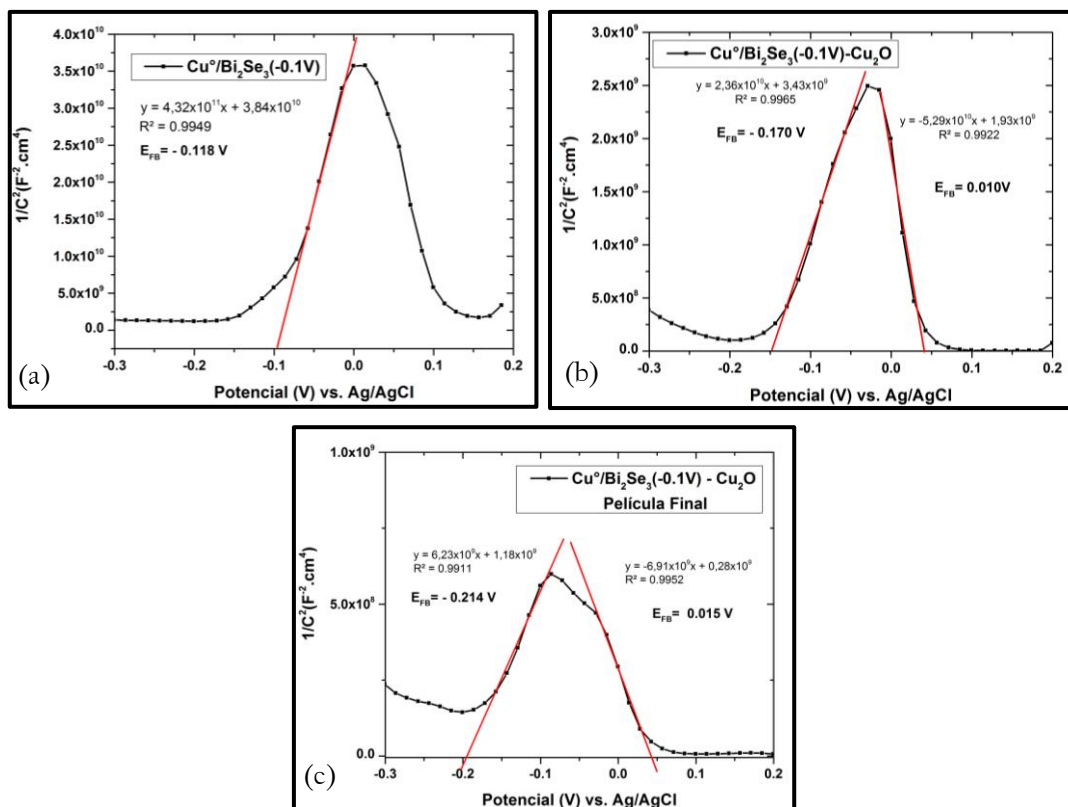


Fig. 88. Gráficas de Mott – Schottky de las muestras realizadas a todo el procedimiento de síntesis de las películas (a) $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, (b) $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (semillas) y (c) $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (crecidas).

Tabla 10. Número de portadores de carga y Potencial de Banda plana.

Película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3$	Potencial de Banda Plana E_{FB} (V)	Número de Portadores de Carga (cm^{-3})
Bi_2Se_3	-0.118 ± 0.002	(1.16 ± 0.05) x10¹⁷
Película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (semillas)		
Bi_2Se_3	-0.170 ± 0.003	(2.11 ± 0.06) x10¹⁸
Cu_2O	0.010 ± 0.002	(1.405 ± 0.13) x10¹⁹
Película de $\text{Cu}^\circ/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (Crecidas)		
Bi_2Se_3	-0.214 ± 0.007	(8.02 ± 0.44) x10¹⁸
Cu_2O	0.015 ± 0.001	(1.075 ± 0.04) x10¹⁸

A partir de la Fig. 88 se puede observar un cambio gradual de la pendiente lo cual explica el aumento en el número de portadores de carga (Tabla N°7), siendo la película crecida la cual tiene mayor cantidad de portadores de carga, permitiendo que la película final contribuyera

en la producción de metanol en el proceso de fotoelectroreducción.

Los potenciales más negativos que el potencial de banda plana produce una deflexión de la banda de conducción, causando una separación de las cargas (e^- , h^+) siendo los electrones los transportados hacia la superficie del electrodo¹²⁴. El E_{fb} (potencial de banda plana) del Cu_2O en la película final es 0.010 V vs Ag/AgCl, por lo tanto, hay un incremento de la fotocorriente cuando se lleva a potenciales menores.

Con la finalidad de evaluar la diferencia entre los 4 tipos de películas sintetizadas, se realizó medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para esta caracterización se utilizó la cupla redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ 5 mM y 0.1 M KCl . Las películas a diferentes potenciales de depósito de Bi_2Se_3 fueron usados como electrodos de trabajo, utilizando el potencial de circuito abierto (OCP) para realizar la EIS. Los gráficos de Nyquist (Fig.89) muestran semicírculos cuyos diámetros están relacionados a la resistencia de transferencia de electrones y la separación de las cargas electrón - hueco generados en la interfase del electrodo¹³² (semiconductor-solución electrolítica) , siendo la finalidad encontrar una menor resistencia a la transferencia de carga es decir un menor diámetro de semicírculo, de acuerdo a la Fig. 89 el diámetro del semicírculo de menor tamaño es de las películas con deposito a -0.1V y -0.2V de Bi_2Se_3 , indicando la mejor separación de las cargas debido a una menor resistencia a la transferencia de carga ¹³².

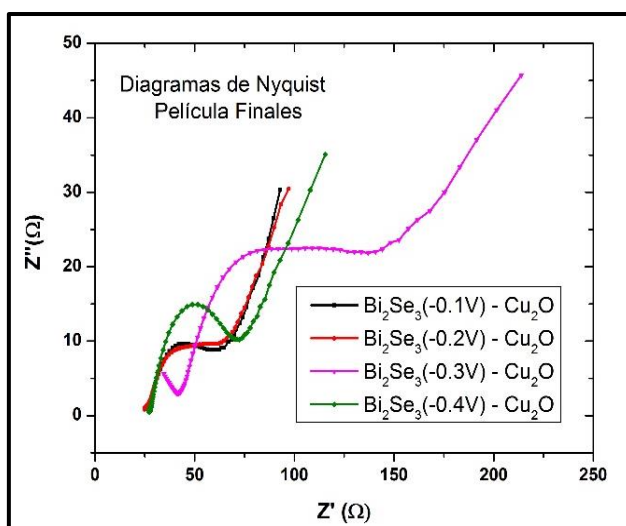


Fig. 89. Gráficas de Nyquist de las películas finales a diferentes potenciales de electrodepósito de Bi_2Se_3 , utilizando un rango de 100 kHz a 10 mHz de frecuencia.

10.CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizaron películas de Bi_2Se_3 mediante Cronoamperometría en un rango de potencial de -0.1 a -0.5 V. Se caracterizaron mediante espectroscopia Raman obteniéndose los tres picos principales ($62, 120$ y 164 cm^{-1}) y con espectroscopia de energía dispersa de rayos X se obtuvo la relación en porcentaje de bismuto y selenio presentes en la película a diferentes potenciales de depósito. De acuerdo a los difractogramas de rayos X se obtuvo una fase amorfa en la síntesis electroquímica del material. Además, a partir de la microscopia electrónica de barrido se determinó el tamaño promedio de la partícula de $233 \pm 31 \text{ nm}$.
- ✓ Se obtuvieron las películas de Cu_2O mediante electrodeposición en dos diferentes medios (ácido y básico). En el medio básico, se trabajó con 3 tipos de ligantes (glicerol, ac. Tartárico y manitol). Asimismo, se corroboró mediante espectroscopia Raman los picos característicos ($140, 209, 405, 515, 627 \text{ cm}^{-1}$) y de la misma forma se encontró mediante espectroscopia infrarroja los picos característicos de la región cercana a 600 cm^{-1} , se identificó mediante DRX la estructura cristalina tipo cuprita.
- ✓ Se realizó el crecimiento de una estructura de Cu_2O mediante baño químico obteniéndose partículas piramidales de tamaño promedio de $960 \pm 312 \text{ nm}$.
- ✓ Se encontraron los parámetros óptimos de: potencial de reducción 0.0 V vs. Ag/AgCl , pH 10, potencial de electrodeposición de Bi_2Se_3 de -0.1 V vs Ag/AgCl , electrolito de soporte $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ obteniéndose $11,2 \text{ mM}$ de metanol pero tiene poca estabilidad en el tiempo, produciendo la disminución de la concentración de metanol cuando aumenta el tiempo, siendo el Na_2SO_4 el electrolito con mejor estabilidad y una relativa alta concentración de metanol 4.5 mM . En comparación con los otros métodos de reducción de CO_2 (fotocatálisis y electrocatálisis), la fotoelectrocatalisis produjo una elevada concentración de metanol (un incremento de hasta 8 veces con respecto a los otros métodos. Por otro lado de acuerdo al estado de arte realizado se evidencia un gran aumento de la producción de metanol respecto a la mayoría de trabajos, siendo superado por el trabajo de Zheng, J. y colaboradores pero a diferencia del trabajo realizado en esta tesis, utiliza elevados potenciales de síntesis y reducción del CO_2 .

11.REFERENCIAS

1. Grahn, H. T. *Introduction To Semiconductor Physics*. (World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd., 2001).
2. Kittel, C. & Kroemer, H. *Thermal Physics*. (W.H. Freeman and Company, 1980). doi:10.1002/cne.902840202.
3. Tan, M. X. *et al. Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry. Progress in Inorganic Chemistry* vol. 41 (John Wiley & Sons, 1994).
4. Giménez, S. & Bisquert, J. *Photoelectrochemical Solar Fuel Production. Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices* (2016). doi:10.1007/978-3-319-29641-8.
5. Khan, S. U. M., Kainthla, R. C. & Bockris, J. O. M. The redox potential and the Fermi level in solution. *J. Phys. Chem.* **91**, 5974–5977 (1987).
6. Carroll, G. M., Schimpf, A. M., Tsui, E. Y. & Gamelin, D. R. Redox Potentials of Colloidal n-Type ZnO Nanocrystals: Effects of Confinement, Electron Density, and Fermi-Level Pinning by Aldehyde Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11163–11169 (2015).
7. Mandl, F. *Statistical Physics*. (John Wiley & Sons Ltd., 454AD).
8. Seeber, R., Zanardi, C. & Inzelt, G. Links between electrochemical thermodynamics and kinetics. *ChemTexts* **1**, 18 (2015).
9. Job, G. & Rüffler, R. *Physical Chemistry from a Different Angle*. (Springer, 2016). doi:10.1007/978-3-319-15666-8.
10. Sato, N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. (Elsevier Science BV, 1998).
11. Memming, R. *Semiconductor electrochemistry*. (WILEY-VCH, 2015). doi:10.1007/978-3-319-29641-8_1.
12. Morrison, R. S. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrode*. (Plenum Press, 1980).
13. Girault, H. H. *Analytical and Physical Electrochemistry*. (EPFL Press, 2004).
14. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N. & Gambo-Adelco, M. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodicts*. vol. 2A (Kluwer Academic Publishers, 2000).
15. Rickert, H. *Electrochemistry of Solids*. vol. 7 (Springer-Verlag, 1982).
16. Bard, A. J. & Stratmann, M. *Encyclopedia of Electrochemistry Volume 6:*

- Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. (WILEY-VCH, 2002). doi:10.1002/9783527610426.bard060001.
17. Hamaguchi, C. *Basic Semiconductor Physics*. (Springer International Publishing AG, 2017). doi:10.1007/978-3-319-66860-4.
 18. Misra, P. K. *Physics of Condensed Matter*. (Elsevier, 2012).
 19. Adachi, S. *Optical properties of crystalline and amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles*. (Springer Science+Business Media, LLC, 1999). doi:10.1088/0305-4608/5/11/034.
 20. Petek, H., Nagano, H., Weida, M. J. & Ogawa, S. The role of Auger decay in hot electron excitation in copper. *Chem. Phys.* **251**, 71–86 (2000).
 21. Seebauer, E. G. & Kratzer, M. C. *Charged Semiconductor Defects*. (Springer-Verlag London, 2009). doi:10.1007/978-1-84882-059-3.
 22. Sharon, M. *An Introduction to the Physics and Electrochemistry of Semiconductors*. (John Wiley & Sons, Inc., 2016). doi:10.1002/9781119274360.
 23. Mönch, W. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. vol. 26 (Springer Berlin Heidelberg, 2001).
 24. Venables, J. A. *Introduction to Surface and Thin Film Processes. Vacuum* vol. 62 (Cambridge University Press, 2000).
 25. Rockett, A. *The Materials Science of Semiconductors*. (Springer US, 2008). doi:10.1007/978-0-387-68650-9.
 26. Balkanski, M. & Wallis, R. F. *Semiconductor Physics and Applications*. (Oxford University Press, 2000).
 27. Bockris, J. O., Conway, B. E. & Ernest Yeager. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. (Springer US, 1980). doi:10.1007/978-1-4615-6684-7.
 28. Morrison, R. S. *The Chemical Physics of Surfaces*. (Springer Science+Business Media, LLC, 1990). doi:10.1088/0031-9112/29/4/031.
 29. Kisch, H. Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 812–847 (2013).
 30. Beranek, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, 80–83 (2011).
 31. Bockris, J. O. & Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry*. (Springer US, 1993). doi:10.1007/978-1-4615-3040-4.
 32. Jayant Baliga, B. *Fundamentals of Power Semiconductor Devices*. (Springer

- International Publishing AG, 2019).
33. Harriman, A. *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors. Solar Energy* vol. 38 (Springer Netherlands, 1985).
 34. Olier, R. Etude du comportement photoelectrochimique d'oxydes semiconducteurs de quelques metaux de transition. (L'Universite Claude Bernard -Lyon, 1982).
 35. Sheng S. Li. *Semiconductor Physical Electronics*. (Springer Science+Business Media, LLC, 2006). doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201.
 36. Fukuda, M. *Optical semiconductor devices*. vol. 46 (John Wiley & Sons, 1998).
 37. Kisch, H. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. (WILEY-VCH, 2015). doi:10.1002/anie.201501876.
 38. Lu, W. & Fu, Y. *Spectroscopy of Semiconductors*. vol. 215 (Springer International Publishing, 2018).
 39. Guaraldo, T. T., De Brito, J. F., Wood, D. & Zanoni, M. V. B. A New Si/TiO₂/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO₂ Conversion. *Electrochim. Acta* **185**, 117–124 (2015).
 40. Cho, S.-Y. *et al.* High-Resolution p-Type Metal Oxide Semiconductor Nanowire Array as an Ultrasensitive Sensor for Volatile Organic Compounds. *Nano Lett.* **16**, 4508–4515 (2016).
 41. Rodríguez, J., Paraguay-Delgado, F., López, A., Alarcón, J. & Estrada, W. Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water. *Thin Solid Films* **519**, 729–735 (2010).
 42. Addonizio, M. L. *et al.* Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films: The role of pH. *Appl. Surf. Sci.* **305**, 194–202 (2014).
 43. Ebadi, M. *et al.* Electrodeposited p-type Co₃O₄ with high photoelectrochemical performance in aqueous medium. *RSC Adv.* **5**, 36820–36827 (2015).
 44. Ko, T. Y. & Sun, K. W. Optical and electrical properties of single Sb₂Se₃ nanorod. *J. Lumin.* **129**, 1747–1749 (2009).
 45. Pejova, B. & Grozdanov, I. Chemical deposition and characterization of glassy bismuth(III) selenide thin films. *Thin Solid Films* **408**, 6–10 (2002).
 46. Hankare, P. P., Khomane, A. S., Chate, P. A., Rathod, K. C. & Garadkar, K. M. Preparation of copper selenide thin films by simple chemical route at low temperature and their characterization. *J. Alloys Compd.* **469**, 478–482 (2009).
 47. Hankare, P. P. *et al.* Synthesis and characterization of nickel selenide thin films

- deposited by chemical method. *J. Alloys Compd.* **490**, 228–231 (2010).
48. Al Bayaz, A. *et al.* Growth parameters effect on the thermoelectric characteristics of Bi₂Se₃ thin films grown by MOCVD system using Ditertiarybutylselenide as a precursor. *J. Cryst. Growth* **258**, 135–140 (2003).
 49. Waters, J., Crouch, D., Raftery, J. & O'Brien, P. Deposition of bismuth chalcogenide thin films using novel single-source precursors by metal-organic chemical vapor deposition. *Chem. Mater.* **16**, 3289–3298 (2004).
 50. Ya Jiang, Zhu, Y.-J. & Cheng, G.-F. Synthesis of Bi₂Se₃ Nanosheets by Microwave Heating Using an Ionic Liquid. *Cryst. Growth Des.* **6**, 2174–2176 (2006).
 51. Huang, F. T. *et al.* Nonstoichiometric doping and Bi antisite defect in single crystal Bi₂Se₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 1–5 (2012).
 52. Christian, P. & O'Brien, P. A general route to nanostructured bismuth chalcogenides. *J. Mater. Chem.* **15**, 3021–3025 (2005).
 53. Kharade, S. D. *et al.* Room temperature deposition of nanostructured Bi₂Se₃ thin films for photoelectrochemical application: effect of chelating agents. *New J. Chem.* **37**, 2821 (2013).
 54. Garcia, V. M., Nair, M. T. S., Nair, P. K. & Zingaro, R. A. Chemical deposition of bismuth selenide thin films using N,N -dimethylselenourea. *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 645–653 (1997).
 55. Tumelero, M. A. *et al.* Electrodeposition and ab Initio Studies of Metastable Orthorhombic Bi₂Se₃ : A Novel Semiconductor with Bandgap for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11797–11806 (2016).
 56. Li, X. L., Cai, K. F., Li, H., Wang, L. & Zhou, C. W. Electrodeposition and characterization of thermoelectric Bi₂Se₃ thin films. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **17**, 104–107 (2010).
 57. Subramanian, S. & Padiyan, D. P. Effect of structural, electrical and optical properties of electrodeposited bismuth selenide thin films in polyaniline aqueous medium. *Mater. Chem. Phys.* **107**, 392–398 (2008).
 58. Brochen, S. *et al.* Effect of Strontium Incorporation on the p-Type Conductivity of Cu₂O Thin Films Deposited by Metal–Organic Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. C* **120**, 17261–17267 (2016).
 59. Oba, F. *et al.* Epitaxial growth of cuprous oxide electrodeposited onto semiconductor and metal substrates. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 253–270 (2005).

60. Borgohain, K., Murase, N. & Mahamuni, S. Synthesis and properties of Cu₂O quantum particles. *J. Appl. Phys.* **92**, 1292–1297 (2002).
61. Wijesundera, R. P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M. & Siripala, W. Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films. *Thin Solid Films* **500**, 241–246 (2006).
62. Brito, J. F. de, Araujo, A. R., Rajeshwar, K. & Zaroni, M. V. B. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects. *Chem. Eng. J.* **264**, 302–309 (2015).
63. Wu, J., Saito, M., Takeuchi, M. & Watanabe, T. The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed. *Appl. Catal. A Gen.* **218**, 235–240 (2001).
64. Jitaru, M. Electrochemical Carbon Dioxide Reduction - Fundamental and Applied Topics (Review). *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **42**, 333–344 (2007).
65. Le, M. *et al.* Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **158**, E45–E49 (2011).
66. Li, X. *et al.* Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS(Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* **180**, 151–158 (2012).
67. Liu, Y. *et al.* Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst. *Catal. Commun.* **11**, 210–213 (2009).
68. Mkhallid, I. A. Preparation and characterization of NaBiO₃ nanopowders by different methods for photocatalytic reduction of CO₂. *Ceram. Int.* **40**, 5795–5800 (2014).
69. Ye, L. *et al.* Synthesis of olive-green few-layered BiOI for efficient photoreduction of CO₂ into solar fuels under visible/near-infrared light. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **144**, 732–739 (2016).
70. Wang, N., Yan, S. & Zou, Z. Photoreduction of CO₂ into Hydrocarbons Catalysed by ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ Hetero-junction. *Curr. Org. Chem.* **17**, 2454–2458 (2013).
71. Bi, F., Ehsan, M. F., Liu, W. & He, T. Visible-Light Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide into Methane Using Cu₂O/TiO₂ Hollow Nanospheres. *Chinese J. Chem.* **33**, 112–118 (2014).
72. Chang, X. *et al.* Stable Aqueous Photoelectrochemical CO₂ Reduction by a Cu₂O Dark Cathode with Improved Selectivity for Carbonaceous Products. *Angew.*

- Chemie - Int. Ed.* **55**, 8840–8845 (2016).
73. Chen, J. *et al.* Shape-controlled solvothermal synthesis of Bi₂S₃ for photocatalytic reduction of CO₂ to methyl formate in methanol. *Dalton Trans.* **42**, 15133–8 (2013).
 74. Dai, W. *et al.* Synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ microspheres as efficient photocatalyst for photoreduction of CO₂ into solar fuels under visible light. *CrystEngComm* (2016) doi:10.1039/C6CE00248J.
 75. Peterson, A. A. *et al.* How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1311 (2010).
 76. Hori., Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. in *Modern Aspects of Electrochemistry* (eds. VAYENAS, C. G., WHITE, R. E. & GAMBOA-ALDECO, M. E.) 89–189 (Springer, 2008).
 77. Eilert, A., Roberts, F. S., Friebel, D. & Nilsson, A. Formation of Copper Catalysts for CO₂ Reduction with High Ethylene/Methane Product Ratio Investigated with In Situ X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1466–1470 (2016).
 78. Kas, R. *et al.* Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12194–201 (2014).
 79. Chen, Y. & Kanan, M. W. Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1986–1989 (2012).
 80. Chen, Y., Li, C. W. & Kanan, M. W. Aqueous CO₂ Reduction at Very Low Overpotential Aqueous CO₂ Reduction at Very Low Overpotential on Oxide-Derived Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19969–19972 (2012).
 81. Yuan, J. & Hao, C. Solar-driven photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol at CuInS₂ thin film photocathode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **108**, 170–174 (2013).
 82. Rajeshwar, K., De Tacconi, N. R., Ghadimkhani, G., Chanmanee, W. & Janáky, C. Tailoring copper oxide semiconductor nanorod arrays for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol. *ChemPhysChem* **14**, 2251–2259 (2013).
 83. Barton, E. E., Rampulla, D. M. & Bocarsly, A. B. Selective Solar-Driven Reduction of CO₂ to Methanol Using a Catalyzed. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6342–6344 (2008).
 84. Brito, J. F., Alves, A. S., Cavalheiro, A. J. & Zanoni, M. V. B. Evaluation of the Parameters Affecting the Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH at

- Cu / Cu₂O Electrode. **9**, 5961–5973 (2014).
85. Xu, Y. *et al.* Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol over the multi-functionalized TiO₂ photocathodes. *Appl. Catal. B Environ.* **205**, 254–261 (2017).
 86. Yang, Z. *et al.* One dimensional SnO₂ NRs/Fe₂O₃ NTs with dual synergistic effects for photoelectrocatalytic reduction CO₂ into methanol. *J. Colloid Interface Sci.* **486**, 232–240 (2017).
 87. Zheng, J. *et al.* Interaction between InP and SnO₂ on TiO₂ nanotubes for photoelectrocatalytic reduction of CO₂. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **575**, 329–335 (2019).
 88. Wang, J. *et al.* In situ grown heterojunction of Bi₂WO₆/BiOCl for efficient photoelectrocatalytic CO₂ reduction. *J. Catal.* **377**, 209–217 (2019).
 89. Xia, S. *et al.* Ti/ZnO-Fe₂O₃ composite: Synthesis, characterization and application as a highly efficient photoelectrocatalyst for methanol from CO₂ reduction. *Appl. Catal. B Environ.* **187**, 122–133 (2016).
 90. Hasan, M. R., Abd Hamid, S. B., Basirun, W. J., Meriam Suhaimy, S. H. & Che Mat, A. N. A sol–gel derived, copper-doped, titanium dioxide–reduced graphene oxide nanocomposite electrode for the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol and formic acid. *RSC Adv.* **5**, 77803–77813 (2015).
 91. de Brito, J. F., Perini, J. A. L., Perathoner, S. & Zannoni, M. V. B. Turning carbon dioxide into fuel concomitantly to the photoanode-driven process of organic pollutant degradation by photoelectrocatalysis. *Electrochim. Acta* **306**, 277–284 (2019).
 92. Dong, Y. *et al.* Photoelectrocatalytic CO₂ reduction based on metalloporphyrin-modified TiO₂ photocathode. *Chinese J. Catal.* **40**, 1222–1230 (2019).
 93. Aranda-Aguirre, A. *et al.* Photoelectrodes of Cu₂O with interfacial structure of topological insulator Bi₂Se₃ contributes to selective photoelectrocatalytic reduction of CO₂ towards methanol. *J. CO₂ Util.* **39**, 101154 (2020).
 94. Ameta, S. C. & Ameta, R. *Solar Energy Conversion and Storage: Photochemical Modes*. vol. 5 (CRC Press, 2016).
 95. Guo, L., Wang, Y. & He, T. Photocatalytic Reduction of CO₂ over Heterostructure Semiconductors into Value-Added Chemicals. *Chem. Rec.* **16**, 1918–1933 (2016).
 96. Chang, X. *et al.* Stable Aqueous Photoelectrochemical CO₂ Reduction by a Cu₂O Dark Cathode with Improved Selectivity for Carbonaceous Products. *Angew.*

- Chemie Int. Ed.* **128**, 1–6 (2016).
97. Li, X. *et al.* Photoreduction of CO₂ to methanol over Bi₂S₃/CdS photocatalyst under visible light irradiation. *J. Nat. Gas Chem.* **20**, 413–417 (2011).
 98. Zhang, L., Wang, W., Jiang, D., Gao, E. & Sun, S. Photoreduction of CO₂ on BiOCl nanoplates with the assistance of photoinduced oxygen vacancies. *Nano Res.* **8**, 821–831 (2015).
 99. Liang, L. *et al.* Single Unit Cell Bismuth Tungstate Layers Realizing Robust Solar CO₂ Reduction to Methanol. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 13971–13974 (2015).
 100. Janaky, C. *et al.* Electro- and Photoreduction of Carbon Dioxide : The Twain Shall Meet at Copper Oxide/Copper Nanocube Interfaces. *ACS Energy Lett.* 1–24 (2016) doi:10.1021/acsenergylett.6b00078.
 101. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Producción minera. *Anu. Min. 2009* 18–31 (2009).
 102. Dawidowski, L., Sánchez, O. & Alarcón, N. Estimación de emisiones vehiculares en Lima Metropolitana. (2014).
 103. Bonomo, M. & Dini, D. Nanostructured p-type semiconductor electrodes and photoelectrochemistry of their reduction processes. *Energies* **9**, (2016).
 104. Kumar, B. *et al.* Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 541–69 (2012).
 105. Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L. & Stolarczyk, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 7372–7408 (2013).
 106. Mani, V. *et al.* Electrodeposition of copper nanoparticles using pectin scaffold at graphene nanosheets for electrochemical sensing of glucose and hydrogen peroxide. *Electrochim. Acta* **176**, 804–810 (2015).
 107. Grujicic, D. & Pesic, B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochim. Acta* **50**, 4426–4443 (2005).
 108. Li, J. *et al.* Electrodeposition and characterization of copper bismuth selenide semiconductor thin films. *Electrochim. Acta* **87**, 153–157 (2013).
 109. Zhang, J. *et al.* Fabrication of Graphene/Bi₂Se₃/Graphene heterostructure without the surface oxidation of Bi₂Se₃. *Front. Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 19–22 (2015).
 110. Guozhi, J., Peng, W., Yanbang, Z. & Kai, C. Localized surface plasmon enhanced

- photothermal conversion in Bi₂Se₃ topological insulator nanoflowers. *Sci. Rep.* **6**, 25884 (2016).
111. Eddrief, M., Atkinson, P., Etgens, V. & Jusserand, B. Low-temperature Raman fingerprints for few-quintuple layer topological insulator Bi₂Se₃ films epitaxied on GaAs. *Nanotechnology* **25**, 245701 (2014).
 112. Hodes, G. *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films. Journal of the American Chemical Society* vol. 125 (2002).
 113. Weber, M. *et al.* Investigations on the growth of bismuth oxido clusters and the nucleation to give metastable bismuth oxide modifications. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **232**, (2017).
 114. Jana, A. & Datta, J. Enhancement of photo-characteristics of Bi₂Se₃ thin films by post heat treatment at optimal temperature range. *J. Electroanal. Chem.* **689**, 31–41 (2013).
 115. Torane, A. P., Lokhande, C. D., Patil, P. S. & Bhosale, C. H. Preparation and characterization of electrodeposited Bi, Se, thin films. *Mater. Chem. Phys.* **55**, (1998).
 116. Souza, P. B., Tumelero, M. A., Zangari, G. & Pasa, A. A. Tuning Electrodeposition Conditions towards the Formation of Smooth Bi₂Se₃ Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **164**, D401–D405 (2017).
 117. Xue, Z., Li, X. L. & Yu, D. M. Bi₂Se₃/Bi multiple heterostructure nanowire arrays formed by pulsed electrodeposition. *Superlattices Microstruct.* **74**, 273–278 (2014).
 118. Norkus, E. *et al.* Environmentally friendly natural polyhydroxylic compounds in electroless copper plating baths: Application of xylitol, D-mannitol and D-sorbitol as copper(II) ligands. *J. Appl. Electrochem.* **35**, 41–47 (2005).
 119. Jagminas, A., Kuzmarskyte, J. & Niaura, G. Electrochemical formation and characterization of copper oxygenous compounds in alumina template from ethanolamine solutions. *Appl. Surf. Sci.* **201**, 129–137 (2002).
 120. Liu, Y. *et al.* Efficient enhancement of hydrogen production by Ag/Cu₂O/ZnO tandem triple-junction photoelectrochemical cell. *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015).
 121. Wu, H. W., Lee, S. Y., Lu, W. C. & Chang, K. S. Piezoresistive effects enhanced the photocatalytic properties of Cu₂O/CuO nanorods. *Appl. Surf. Sci.* **344**, 236–241 (2015).
 122. Muhibbullah, M. & Ichimura, M. Fabrication of Photoconductive Copper Oxide

- Thin Films by the Chemical Bath Deposition Technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 081102 (2010).
123. Bijani, S., Martínez, L., Gabás, M., Dalchiele, E. A. & Ramos-Barrado, J. R. Low-temperature electrodeposition of Cu₂O thin films: Modulation of micro-nanostructure by modifying the applied potential and electrolytic bath pH. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19482–19487 (2009).
 124. Cardoso, J. C. *et al.* MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO₂ nanotubes increase the surface adsorption of CO₂ and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media. *Appl. Catal. B Environ.* **225**, 563–573 (2018).
 125. Wu, H., Zhang, N., Cao, Z., Wang, H. & Hong, S. The adsorption of CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ and CO₃²⁻ on Cu₂O (111) surface: First-principles study. *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 2532–2540 (2012).
 126. Wu, H., Zhang, N., Wang, H. & Hong, S. Adsorption of CO₂ on Cu₂O (111) oxygen-vacancy surface: First-principles study. *Chem. Phys. Lett.* **568–569**, 84–89 (2013).
 127. Pu, Y. *et al.* Synergistic effects of Cu₂O-decorated CeO₂ on photocatalytic CO₂ reduction: Surface Lewis acid/base and oxygen defect. *Appl. Catal. B Environ.* **254**, 580–586 (2019).
 128. Wang, F. *et al.* Selenium-Enriched Nickel Selenide Nanosheets as a Robust Electrocatalyst for Hydrogen Generation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 6919–6924 (2016).
 129. Yang, Y. *et al.* Photoelectrochemical stability improvement of cuprous oxide (Cu₂O) thin films in aqueous solution. *Int. J. Energy Res.* **40**, 112–123 (2016).
 130. Qi, L., Liu, S., Gao, W. & Jiang, Q. Mechanistic Understanding of CO₂ Electroreduction on Cu₂O. *J. Phys. Chem. C* **122**, 5472–5480 (2018).
 131. Yoshihara, N., Arita, M. & Noda, M. Electrolyte Dependence for the Electrochemical CO₂ Reduction Activity on Cu(111) Electrodes. *Chem. Lett.* **46**, 125–127 (2017).
 132. de Brito, J. F., Hudari, F. F. & Zanoni, M. V. B. Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO₂/NsCuO electrode in the selective conversion of CO₂ to methanol at low bias potentials. *J. CO₂ Util.* **24**, 81–88 (2018).
 133. Kong, X.-K., Chen, C.-L. & Chen, Q.-W. Doped graphene for metal-free catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2841–2857 (2014).

134. He, Z., Fu, J., Cheng, B., Yu, J. & Cao, S. Cu₂(OH)₂CO₃ clusters: Novel noble-metal-free cocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen production from water splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **205**, 104–111 (2017).
135. Adeloju, S. B. & Hughes, H. C. The corrosion of copper pipes in high chloride-low carbonate mains water. *Corros. Sci.* **26**, 851–870 (1986).
136. SYLVA, R. The environmental chemistry of copper (II) in aquatic systems. *Water Res.* **10**, 789–792 (1976).
137. Afonso, S. *et al.* Seasonal effects on HPLC-DAD-UV and UPLC-ESI-MS fingerprints and analgesic activities of *Vernonia condensata* baker extracts. *J. Braz. Chem. Soc.* **26**, 350–358 (2015).
138. Barakat, N. A. M. *et al.* Ag, Zn and Cd-doped titanium oxide nanofibers as effective photocatalysts for hydrogen extraction from ammonium phosphates. *J. Mol. Catal. A Chem.* **409**, 117–126 (2015).
139. Saczk, A. A., Okumura, L. L., Oliveira, M. F. de, Zanoni, M. V. B. & Stradiotto, N. R. Determination of Aldehydes and Ketones in Fuel Ethanol by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection. *Chromatographia* **63**, 45–51 (2006).
140. Liu, L., Yang, W., Sun, W., Li, Q. & Shang, J. K. Creation of Cu₂O@TiO₂ Composite Photocatalysts with p – n Heterojunctions Formed on Exposed Cu₂O Facets, Their Energy Band Alignment Study, and Their Enhanced Photocatalytic Activity under Illumination with Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 1465–1476 (2015).
141. Chen, K., Song, S. & Xue, D. Faceted Cu₂O structures with enhanced Li-ion battery anode performances. *CrystEngComm* **17**, 2110–2117 (2015).
142. Torquato, L. D. M. *et al.* Relation between the nature of the surface facets and the reactivity of Cu₂O nanostructures anchored on TiO₂NT@PDA electrodes in the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ to methanol. *Appl. Catal. B Environ.* **261**, 118221 (2020).

12. ANEXO.

Journal of CO₂ Utilization 39 (2020) 101154



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of CO₂ Utilization

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcou



Photoelectrodes of Cu₂O with interfacial structure of topological insulator Bi₂Se₃ contributes to selective photoelectrocatalytic reduction of CO₂ towards methanol



Alejandro Aranda-Aguirre^a, Julio Ojeda^a, Juliana Ferreira de Brito^{b,c}, Sergi Garcia-Segura^d, María Valnice Boldrin Zanoni^{b,c}, Hugo Alarcon^{a,*}

^a Center for Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional De Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Rímac 15333, Lima, Peru

^b São Paulo State University (UNESP), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, 14800-060, Brazil

^c National Institute for Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Micropollutants and Radioactivities (INCT-DATREM), São Paulo State University (UNESP), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, 14800-060, Brazil

^d Nanosystems Engineering Research Center for Nanotechnology-Enabled Water Treatment, School of Sustainable Engineering and the Built Environment, Arizona State University, Tempe, AZ 85287-3005, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

Topological insulator coupled to Cu₂O
CO₂ conversion
Photoelectrocatalytic systems

ABSTRACT

Artificial photosynthesis emerges as feasible solution to diminish CO₂ content in the atmosphere. Photoelectrocatalysis can diminish CO₂ concentration while generating useful resources such as methanol. Here an alternative multilayer photoelectrode of FTO/Cu/Bi₂Se₃-Se/Cu₂O is developed to enhance selective reduction of CO₂ towards methanol. A novel electrochemical approach is described as strategy to modulate the atomic composition of *p*-type bismuth selenide chalcogenide intralayer. This method enhanced performance and selectivity of *n*-type Cu₂O photoelectrocatalysts. Alkaline pH conditions favored yield and selectivity towards methanol production from CO₂. The formation of an *n-p* heterojunction affects the Cu₂O performance on CO₂ reduction. The novel engineered FTO/Cu/Bi₂Se₃-Se/Cu₂O multilayer photoelectrodes allowed obtaining up to 4.5 mM of methanol, which correspond to 3-fold higher concentration than conventional FTO/Cu₂O electrodes reported in literature. Photoelectrodes of FTO/Cu/Bi₂Se₃-Se/Cu₂O overperform conventional Cu₂O in terms of kinetics and selectivity towards methanol production.

1. Introduction

Sustainable development aims to fulfill human needs without undermining the integrity and environmental health of the natural system. However, current anthropogenic activities are associated to the emission of over 40 Gt of CO₂ annually due to the reliance on fossil fuels as energy source [1,2]. It is known that the CO₂ levels are naturally balanced through CO₂ fixation by photosynthetic processes [3,4]. Thus, emergent approaches consider using biomimicry approaches to enhance the rate of CO₂ fixation by implementing artificial photosynthetic technologies [5]. Artificial photosynthetic processes can be beneficial beyond urgent environmental needs by providing marketable products of CO₂ reduction such as methane, formaldehyde, or methanol [6–8]. Product selectivity and process efficiency are the major challenges in reduction technologies [9,10].

Among several techniques described in literature [11–15], the

application of photoelectrocatalysis in CO₂ reduction process is one of the most promising techniques applied in the CO₂ reduction by using the artificial model for photosynthesis [16–19]. The process combines photons of controlled energy and external bias potential to generate and improve separation of charge carriers (e⁻/h⁺), respectively [20,21]. The successful application of the technique to reduce CO₂ into short and long carbon-chain hydrocarbons has being demonstrated [22–28]. Photoelectrocatalytic reduction of dissolved CO₂ in aqueous solution closely depends onto the photocatalyst intrinsic characteristics. The reduction process is a complex multi-electron reaction, which depends of the chemisorption of the CO₂, the type and characteristics of the semiconductor used as photocathode, the supporting electrolyte, pH of the solution, applied potential, time of photoelectrolysis and other variables [29]. Recent trends agree that photoelectrodes based on copper oxides have influence on the CO₂ reduction performance an also in the selectivity of products generated.

* Corresponding author.

E-mail address: halarcon@uni.pe (H. Alarcon).

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101154>

Received 22 October 2019; Received in revised form 28 February 2020; Accepted 4 March 2020

2212-9820/ © 2020 Published by Elsevier Ltd.