

GENERACIÓN DE ESTADOS SUPERFICIALES DURANTE LA FORMACIÓN ELECTROFORÉTICA CATÓDICA DE PELÍCULAS DE TiO₂ SOBRE ITO

Próspero Acevedo-Peña y Ignacio González*

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, Apdo. postal 55-534, 09340 México, D.F., México

Gerardo Vázquez

Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal 141740, 07360 México, D.F., México

J. Manríquez

Departamento de Electroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Apdo. Postal 064, 76700 Pedro Escobedo, Querétaro, México

Recebido em 29/3/10; aceite em 29/9/10; publicado na web em 26/1/11

SURFACE STATES GENERATION DURING CATHODIC ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF TiO₂/ITO FILMS. In the present work TiO₂ films were formed over Indium Tin Oxide (ITO) employing cathodic electrophoretic deposition (Cathodic-EPD) and Dr. Blade Technique. The films were characterized by electrochemical techniques in order to compare their electronic properties; as well as, their photoelectrochemical behavior. The electrochemical performance showed by the films, allowed to relate the modification occurring during the Cathodic-EPD, with the partial reduction of TiO₂ nanoparticles, generating Ti³⁺ defects. These trapping states are modifying the electronic properties of the film, and diminishing the transport of the photoelectrogenerated electrons toward ITO.

Keywords: cathodic electrophoretic deposition; surface states; TiO₂.

INTRODUCCIÓN

A pesar de los esfuerzos realizados por diferentes investigadores en el campo de materiales, el TiO₂ continúa siendo el material empleado con mayor frecuencia en las celdas fotoelectroquímicas (celdas solares, producción de hidrógeno, degradación de contaminantes, entre otras), gracias a sus propiedades únicas como: alta estabilidad, alta actividad como fotocatalizador, y su relativo bajo costo.¹

Para la aplicación del TiO₂ en este tipo de celdas, es necesario que el material se encuentre soportado en un sustrato conductor, que permita la colección de los electrones fotogenerados en el sistema. Para ello, existen diferentes técnicas que son comúnmente empleadas en la formación de depósitos de óxidos semiconductores, sobre sustratos conductores, *dip coating*,² *spin coating*,³ *slip coating*,⁴ *magnetron sputtering*,⁵ deposición electroforética,⁶ el método del Dr. Blade,⁷ entre otras. Entre todas estas técnicas, la deposición electroforética (EPD) sobresale, gracias a su relativo bajo costo, reproducibilidad, y a que se han obtenido películas semiconductoras con muy buena actividad fotoelectroquímica.⁸ Además, la deposición electroforética es una alternativa para la fabricación de películas semiconductoras a partir de materiales nanoparticulados comerciales, como el Degussa P-25; y por medio del control de los parámetros de proceso, es posible obtener películas con una gran variedad de espesores y morfologías, brindándole una versatilidad atractiva para un gran número de aplicaciones.^{9,12}

La técnica de EPD también ha mostrado ser viable para la preparación de películas de distintos materiales semiconductores, por ejemplo; GilSun Kim *et al.* emplearon la EPD en la fabricación de celdas solares con nanotubos de TiO₂, con un aprovechamiento de energía solar de hasta 6.72%, superior a la obtenida por el método del Doctor Blade, la cual sólo alcanzó una eficiencia de 0.65%.¹³ La

EPD también ha sido útil para la preparación de películas de materiales compuestos, como TiO₂/PTh,¹⁴ TiO₂/C,¹⁵ y nanotubos de TiO₂ modificados con WO₃.¹⁶ Asimismo, se ha empleado para caracterizar las propiedades fotoelectroquímicas de nuevos materiales como WS₂ y SnS₂,¹⁷ y el K₄Nb₆O₁₇.¹⁸

Una característica importante de la EPD, es que presenta diferentes variables de operación, permitiendo alterar la actividad de la película formada, tan sólo manipulando una de ellas.^{8,11} Lo que ha motivado a diferentes investigadores a buscar condiciones, durante la preparación de las películas, que lleven a obtener electrodos semiconductores con alto desempeño fotoelectroquímico.

Diferentes autores han estudiado el efecto del tiempo de deposición, sobre el desempeño fotoelectroquímico de películas de TiO₂.^{8,19,20} Estas investigaciones han mostrado que al aumentar el tiempo de deposición, se afecta el desempeño fotoelectroquímico de la película. Este fenómeno, ha sido atribuido a la formación de especies Ti³⁺ dentro de la matriz de TiO₂; ocasionando la variación en las propiedades ópticas, resistivas y semiconductoras de la película.^{8,20} La importancia de estas modificaciones sobre el comportamiento del TiO₂, radica en la utilización de la película; ya que su desempeño en las aplicaciones anteriormente citadas, está controlado por la modificación de estas propiedades.^{5,21,26}

Pocos son los trabajos que han buscado de manera sistemática elucidar la generación de trampas en películas semiconductoras formadas por deposición electroforética. Por esto, el presente trabajo busca proporcionar más evidencias que soporten la hipótesis sobre la generación de especies Ti³⁺, durante la deposición electroforética catódica de TiO₂; previendo que estos defectos actúen como estados superficiales. La presencia de estos estados es mostrada, mediante la comparación de las propiedades electrónicas, así como, del comportamiento fotoelectroquímico de películas de TiO₂ formadas por dos técnicas diferentes.

*e-mail: igm@xanum.uam.mx

EXPERIMENTAL

Preparación de las películas de TiO₂

La suspensión de TiO₂ Degussa P25 se preparó mezclando 10 mL de una solución 5.0% v/v de 2-propanol, J.T. Baker 99.97%, y agua milliQ, con 500 mg de TiO₂, en un ultrasonido durante 15 min. El ITO fue empleado como cátodo y, una lámina de acero inoxidable, ubicada paralelamente a 2 cm del ITO, se empleó como ánodo. La deposición se llevó a cabo de forma similar a reportes anteriores, pero en este caso se impuso un campo eléctrico de 5.0 V/cm durante un tiempo de 40 s.²⁷

Para evidenciar la formación de estados superficiales durante la EPD-Catódica, por comparación con una película donde el material no sea sometido a un campo eléctrico, se preparó una película de TiO₂ empleando un procedimiento similar al reportado por Lindström *et al.*¹⁸ Para este fin, se prepara una suspensión de TiO₂ en etanol (20% peso), y se coloca dentro del ultrasonido durante 20 min. La lámina de ITO, es cubierta con tres pedazos de cinta, dejando un área descubierta de 0.9 x 1.0 cm; sobre esta área se deposita la suspensión de TiO₂, por medio de la técnica de Dr. Blade y, se deja evaporar el etanol.²⁸

Después, las películas fueron retiradas de la suspensión, y se dejaron secar en la atmósfera normal del horno, para posteriormente sinterizar a una temperatura de 450 °C durante 30 min, donde tanto la relación de las fases, como el tamaño de partícula del TiO₂ P25, no se modifican.⁷

La masa depositada por unidad de área, fue de 2.0 mg/cm² y de 2.2 mg/cm², para las películas depositadas por EPD-Catódica y Dr. Blade, respectivamente. Debido a que las películas depositadas por EPD son bastante organizadas, comparadas con las formadas con otras técnicas; es posible esperar un menor grosor de película, que el obtenido por Dr. Blade.^{29,30}

Determinación de las propiedades resistivas y semiconductoras

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, colocada dentro de una caja de Faraday, cubierta para evitar la entrada de luz exterior. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Calomel saturado (SCE), ensamblado con un capilar de Luggin. Todos los potenciales reportados son medidos versus este electrodo. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito (99.999% Alfa Aesar). La solución 0.1 M NaOH se preparó empleando agua milliQ y NaOH en hojuela (JT Baker) con una pureza de 97%, ésta fue burbujeada con N₂ durante 15 min antes de cada prueba.

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para medir, tanto espectros de impedancia, como la capacitancia diferencial; se realizaron en un potenciostato/galvanostato, E&GG, PAR, modelo 283, acoplado a un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260. El equipo fue acoplado a un computador personal para el registro y almacenamiento de los resultados.

Caracterización fotoelectroquímica

Para las pruebas fotoelectroquímicas, el electrodo de ITO/TiO₂ fue colocado a uno de los costados de la celda, para permitir la iluminación por la parte trasera del electrodo; el contacto eléctrico se hizo empleando un alambre de Cu. La iluminación se realizó empleando una lámpara UV PenRay (Hg), colocada dentro de un sistema de refrigeración de cuarzo, y el haz de luz se enfocó con ayuda de una lente de cuarzo Newport SPX014. Las pruebas de cronoamperometría y potencial de circuito abierto (E_{OCP}), fueron llevadas a cabo en un potenciostato/galvanostato marca Autolab (modelo PGSTAT 30).

El equipo fue acoplado a un computador personal para el registro y, almacenamiento de datos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización morfológica de las películas de TiO₂, obtenidas por EPD y Dr. Blade, fue llevada a cabo mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. La principal diferencia entre las imágenes, es que la película que se obtuvo por Dr. Blade presentó una superficie más agrietada que la película obtenida por EPD-Catódica, indicando una mayor área superficial expuesta. Las imágenes obtenidas se encuentran como material suplementario.

Propiedades resistivas

Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las mediciones de los espectros de impedancia de las películas de TiO₂, se llevaron a cabo a 5 diferentes potenciales, E_s ($E_s = E_{OCP}$, 0.0, 0.25, 0.50, 0.75 V), donde E_{OCP} es el potencial de circuito abierto. El potencial E_s se impuso durante 20 min para estabilizar las interfaces, antes de obtener los espectros de EIS. El intervalo de potenciales de E_s corresponde a la zona capacitiva del TiO₂.²⁰ Los espectros de EIS fueron obtenidos con una amplitud de la perturbación sobre E_s de ± 10 mV/s, y en un intervalo de frecuencias de 10 kHz hasta 10 mHz. Los espectros de impedancia (Nyquist y Bode) obtenidos para las películas preparadas por Dr. Blade y EPD-Catódica, se presentan en la Figura 1.

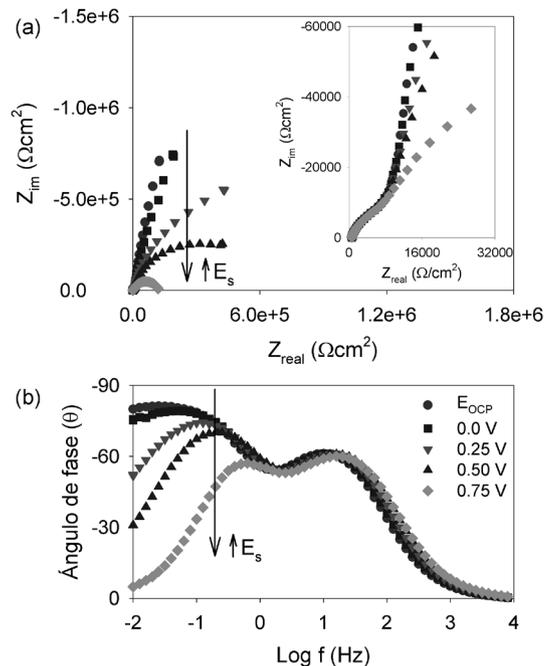


Figura 1. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) obtenidos a los diferentes E_s (E_{OCP} (●), 0.0 (■), 0.25 (▼), 0.50 (▲), y 0.75 (◆)), para las películas preparadas por EPD-Catódica

Los espectros mostrados en la Figura 1, presentan un comportamiento similar al normalmente informado para este tipo de películas; mostrando un comportamiento capacitivo a bajos potenciales, alcanzando ángulos de fase, θ , muy cercanos a 90 °C, y elevados valores de Z_{im} .^{20,31,32} Ambas películas mostraron la presencia de dos constantes de tiempo. La frecuencia a la cual aparecen las constantes de tiempo, es dependiente del método de fabricación de las películas. La película obtenida por EPD-Catódica presenta un retraso, en la formación de la

segunda constante de tiempo, presentándose a frecuencias menores.

Los efectos de E_s sobre los espectros de impedancias de las películas de TiO_2 , también se presentan en la Figura 1. La primera constante de tiempo mostró ser prácticamente, independiente de E_s , afectando sólo a la segunda constante de tiempo, que podría ser asociada a las reacciones que ocurren en la superficie de la película de TiO_2 . Donde un incremento de E_s , lleva a una disminución del valor del ángulo de fase, θ , hasta valores inferiores a 45° , Figura 1b y, a un cambio en el segundo bucle de los diagramas de Nyquist, Figura 1a, disminuyendo notoriamente los valores de Z_{im} , hasta formar dos semicírculos.

Para obtener información cuantitativa de estos diagramas, se pueden emplear los circuitos eléctricos equivalentes, con los cuales, en una forma eficiente y sencilla, se ajustan los espectros experimentales permitiendo asociar sus componentes, a parámetros físicos del electrodo en estudio.

Circuito eléctrico equivalente, *cee*

En las películas nanoestructuradas de TiO_2 , el electrolito puede permear a través de toda la membrana, conformada por las partículas de TiO_2 interconectadas, entrando en contacto con el sustrato conductor; por esto, la presencia de dos constantes de tiempo observadas en las películas de TiO_2 , son asignadas a: la capacitancia generada en la interfase superficie descubierta del ITO/Solución, que se presenta a altas frecuencias y, la capacitancia asociada a las reacciones que ocurren en la superficie del TiO_2 , a bajas frecuencias.³¹ Una evidencia de esto es lo observado en las Figura 1b, donde el comportamiento de la primera constante de tiempo no es afectado por E_s , mientras la segunda constante, que se comporta casi como un capacitor a bajos E_s , se hace más resistiva conforme E_s incrementa.

El *cee* que se muestra en la Figura 2, permite un buen ajuste ($\chi^2 < 10^{-4}$) a los diagramas de EIS experimentales (utilizando el software Boukamp), en todo el intervalo de frecuencias estudiado. Donde: R_s es la resistencia de la solución, R_1 es la resistencia de la membrana de TiO_2 , y CPE_{ITO} es el elemento de fase constante asociado a la superficie del ITO en contacto con la solución, cuya impedancia está definida por $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^{n_{ITO}}Q_{ITO}]$, n_{ITO} es una constante para compensar la no homogeneidad del sistema y, Q_{ITO} es la capacitancia asociada a la interfase superficie descubierta del ITO/Electrolito. R_3 y CPE_3 son la resistencia a la transferencia de carga del TiO_2 , y el elemento de fase constante asociado a la capacitancia de la capa porosa de la película, cuya impedancia está definida por $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^{n_3}Q_3]$; de forma análoga se definen n_3 y Q_3 .

En la Figura 2 se presenta, como ejemplo, la contribución de los elementos del circuito equivalente, al ajuste de los espectros obtenidos para una película de TiO_2 formada por EPD-Catódica, a un E_s de 0.75 V. A altas frecuencias, el espectro es controlado por los procesos asociados a la interfase ITO/Solución (R_s, R_1, Q_{ITO}), y a bajas frecuencias dominan los fenómenos que ocurren en las interfaces TiO_2 /solución (R_3, Q_3).

Los diagramas de EIS obtenidos para las películas de TiO_2 formadas, evaluados a los diferentes E_s , fueron ajustados con el circuito eléctrico equivalente de la Figura 2; los valores de los elementos del *cee*, obtenidos del mejor ajuste de cada uno de los espectros, se encuentran tabulados en la Tabla 1.

Debido a que n_{ITO} y n_3 , sólo toman valores dentro del intervalo de 0.86 y 1.0, se asume que el comportamiento de los elementos de fase constante, es muy similar al de un capacitor ideal. En la Tabla 1 se observa que para ambas películas, se presenta una pequeña disminución de Q_{ITO} con E_s , probablemente causado por la distribución de carga, dentro del ITO. En cuanto a R_1 , se muestra prácticamente independiente de E_s , pero este valor es mucho mayor para las películas de TiO_2 formadas por EPD-Catódica; lo que puede estar relacionado al procedimiento empleado para la preparación de las películas.

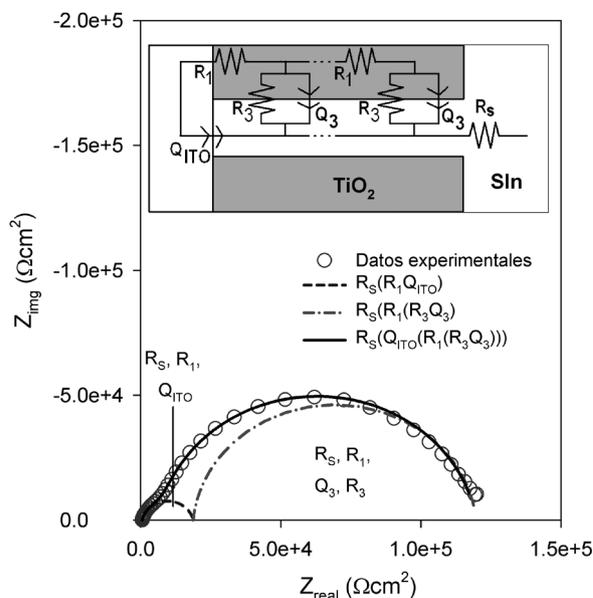


Figura 2. Ajuste al espectro de impedancia obtenido a un $E_s = 0.75$ V, con la película de TiO_2 formada por EPD-Catódica. Inserto en la figura se encuentra el circuito equivalente empleado para su ajuste

Tabla 1. Valores obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia experimentales de las películas de TiO_2 , al circuito equivalente de la Figura 2

	Componentes del circuito equivalente	E (V) vs. SCE				
		OCP	0.00	0.25	0.50	0.75
EPD-Catódica	Q_{ITO} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) ^{n_{ITO}}	7.04	6.39	5.43	4.67	4.78
	n_{ITO}	0.89	0.89	0.89	0.89	0.88
	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	19.60	19.09	18.26	17.49	18.22
	Q_3 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) ^{n₃}	10.00	10.10	8.96	7.87	7.39
	n_3	0.96	0.95	0.93	0.91	0.94
Dr. Blade	Q_{ITO} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) ^{n_{ITO}}	5.27	5.44	5.29	4.30	3.49
	n_{ITO}	0.91	0.89	0.88	0.89	0.91
	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	2.05	2.28	2.49	2.39	2.59
	Q_3 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) ^{n₃}	6.39	5.30	3.91	3.72	3.50
	n_3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	R_3 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	2.52	2.11	1.35	0.95	0.34

Los valores de Q_3 tienden a disminuir con el incremento de E_s , debido a la despolarización de la superficie del TiO_2 ; aunque esta capacitancia es mayor para el caso del TiO_2 formado por EPD-Catódico, en ambos casos se mantiene en el mismo orden de magnitud. La variación de R_3 con E_s , muestra un comportamiento muy particular. En general, R_3 disminuye con E_s , dependencia que es atribuida al incremento de velocidad en la transferencia de carga en la interfase TiO_2 /Solución, con el incremento del potencial. Por otra parte, la forma en que disminuye esta resistencia es diferente para cada película, presentándose de una forma más pronunciada para la película preparada por EPD-Catódica; logrando alcanzar valores menores que la película formada por Dr. Blade, para E_s mayores de 0.25 V.

Así mismo, se debe tener en cuenta que el área considerada para estimar las componentes del *cee*, es el área geométrica del electrodo, y no el área superficial expuesta, que podría ser diferente para las películas evaluadas.

Gráficas de Mott-Schottky, MS

Para obtener las gráficas de MS de las películas de TiO₂, se realiza un barrido cíclico del potencial y se mide la capacitancia (a 1 kHz), el barrido de potencial se inició a partir del potencial de estabilización E_s ($E_s = E_{OCF}$, 0.0, 0.25, 0.50, 0.75 V) hasta 0.18 V y se invierte la dirección del barrido, hasta volver nuevamente a E_s . La velocidad de barrido, v , del potencial de medición, E_m , fue de 200 mV/s, y la amplitud de la perturbación ac fue ± 10 mV.

La capacitancia del espacio carga, C_{SC} , se calculó asumiendo: $C_m = -1/(\omega Z_{im})$. Donde C_m es la capacitancia estimada del experimento y, está compuesta por C_{SC} en serie con la capacitancia de Helmholtz, C_H ; ω es la frecuencia angular y, Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia. C_{SC} puede ser derivada de la Ecuación 1, donde C_H se considera como un valor constante de 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.³³

$$1/C_m = 1/C_{SC} + 1/C_H \quad (1)$$

En la Figura 3, se presentan los diagramas de C_{SC}^{-2} vs E_m , obtenidos a diferentes E_s y con barridos de potencial de caracterización cíclico, para las películas de TiO₂ formadas. La dependencia lineal entre C_{SC}^{-2} y E_m ($0.18 \leq E_m \leq 0.1$ V), es prácticamente independiente del E_s , de la dirección de barrido de potencial, y del método de preparación de las películas. Los valores de la capacitancia del espacio carga medida para la película formada por Dr. Blade, son menores que en el caso del TiO₂ obtenido por EPD-Catódico, mostrando así, una pendiente mayor en la región lineal de las curvas C_{SC}^{-2} vs E_m , Figura 3.

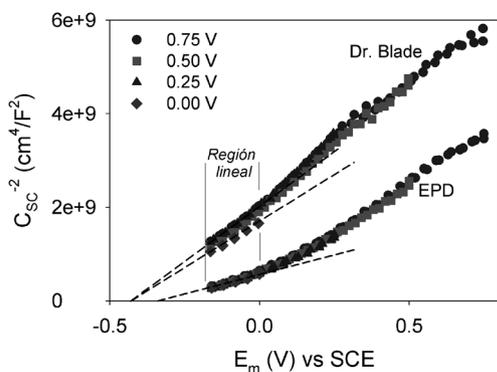


Figura 3. Curvas de C_{SC}^{-2} (cm^4/F^2) vs. E_m (V), obtenidas a diferentes potenciales de estabilización de las interfaces, E_s (0,0 (◆), 0,25 (▲), 0,5 (■), y 0,75 (●)), para las películas de TiO₂ formadas por EPD-Catódica, y Dr. Blade

El hecho que en ambos casos la pendiente que se forma en la zona lineal, sea positiva, muestra que las películas de TiO₂ formadas presentan un carácter de semiconductor *tipo n*. Este comportamiento está relacionado a la presencia de vacancias de oxígeno, y defectos Ti³⁺ en la red.^{32,33} El N_d y el E_{fb} pueden ser calculados en este intervalo de potencial, con la relación de MS, que se muestra en la Ecuación 2.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2NA}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \left(E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (2)$$

donde: N_A es el número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d (cm^{-3}) es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$), ϵ_r es la permitividad relativa (50, informada para el TiO₂ P25),³⁴ ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ F/m}$), E_m (V) es el potencial en el cual se realizó la medición, E_{fb} (V) es el potencial de banda plana, R la constante de los gases (8.314 J/Kmol), y T es la temperatura absoluta en Kelvin ($\sim 298 \text{ K}$).

Para el cálculo de E_{fb} y N_d , se ha realizado un ajuste a una línea recta en la zona de potenciales entre -0.18 y 0.1 V, por medio de la

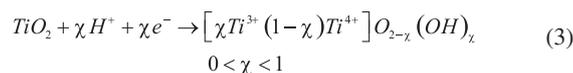
Ecuación 2, asumiendo que la contribución del tercer término dentro del paréntesis es despreciable a temperatura ambiente.

Los valores de las propiedades semiconductoras (E_{fb} y N_d), estimados mediante la Ecuación 2, se encuentran resumidas en la Tabla 2. Los valores de N_d obtenidos para las películas formadas, se encuentran dentro del mismo intervalo de magnitud a los informados para el TiO₂.^{32,33,35,36} La EPD-Catódica ocasiona un desplazamiento en el valor de E_{fb} hacia potenciales menos negativos, acompañado con un incremento en los valores de N_d , en cerca de un orden de magnitud.

Tabla 2. Valores de N_d (cm^{-3}) y E_{fb} (V), obtenidos para las películas de TiO₂ formadas por EPD-Catódica y Dr. Blade, a diferentes potenciales de estabilización E_s

E_s (V) vs. SCE	Propiedades semiconductoras			
	E_{fb} (V) vs. SCE		$N_d \times 10^{21}$ (cm^{-3})	
	EPD-Catódica	Dr. Blade	EPD-Catódica	Dr. Blade
0.00	-0.28	-0.44	1.48	0.82
0.25	-0.28	-0.41	1.44	0.63
0.50	-0.28	-0.42	1.36	0.67
0.75	-0.28	-0.41	1.33	0.63
Prom.	-0.28	-0.42	1.41	0.69

Manríquez y Godínez,²⁰ propusieron que durante la deposición electroforética catódica de partículas de TiO₂, se generan especies Ti³⁺, debido a la reducción superficial del TiO₂ mediante la Ecuación 3:



Estos defectos Ti³⁺, pueden actuar como estados superficiales que sirven como trampas para los electrones. Los estados superficiales modifican el transporte de electrones a través de la membrana de TiO₂, provocan una disminución en la difusión de los electrones hacia el ITO,^{26,37,38} y llevan a una modificación en el desempeño fotoelectroquímico de las películas de TiO₂.

Con el fin de elucidar este comportamiento, y a la vez fortalecer la hipótesis de formación de estados superficiales dentro del TiO₂ durante la EPD-Catódica; a continuación se presenta la caracterización fotoelectroquímica de las películas de óxido, empleando las técnicas de cronoamperometría y potencial de circuito abierto.

Caracterización fotoelectroquímica

Cronoamperometría

Una forma adecuada de disminuir la velocidad de recombinación de los pares e^-h^+ , es aplicar un sobrepotencial, que lleve algunos de los portadores de carga hacia el sustrato conductor, dejando al otro en la superficie, favoreciendo así, una de las semirreacciones sobre el electrodo semiconductor.¹ Para el caso del electrodo de TiO₂ que es un semiconductor *tipo n*, generalmente se busca favorecer la semirreacción anódica sobre su superficie, aplicando un sobrepotencial positivo que ayuda a separar los e^- llevándolos por el circuito externo hacia el contraelectrodo, aumentando así, la fotocorriente registrada. Es por ello que las pruebas de cronoamperometría se llevaron a cabo aplicando un potencial de 0.5 V (a potenciales mayores inicia la reacción de evolución de O₂) en la oscuridad, y en presencia de luz.

Las fotocorrientes obtenidas en las pruebas de cronoamperometría, para las películas de TiO₂ preparadas por ambos métodos, se muestran en la Figura 4. Después de estar imponiendo un poten-

cial de 0.5 V por 200 s en la oscuridad, el electrodo es iluminado, provocando inicialmente un pequeño, pero rápido, incremento de corriente, A; posteriormente, el incremento se modifica, B, mostrándose dependiente con el tiempo, hasta alcanzar un valor prácticamente estacionario, C. Finalmente, cuando se deja de iluminar el electrodo, la corriente cae rápidamente, D, hasta alcanzar su valor en la oscuridad. Para películas de TiO₂ generalmente se informa que la zona A y B, presentan pendientes de corriente muy pronunciadas;^{35,36} sin embargo, las pendientes bajas para la zona B de la Figura 4, indican la presencia de estados superficiales, los cuales parecen ser más importantes en las películas formadas por EPD-catódica.^{37,38} Así, el incremento de corriente es lento debido a que los electrones quedan atrapados en estos estados superficiales, y la corriente se estabiliza sólo cuando se alcanza un equilibrio entre la difusión de los electrones hasta el contra electrodo, la reacción de oxidación sobre el TiO₂, la recombinación y, el atrapamiento y liberación de los e⁻ en los estados superficiales.

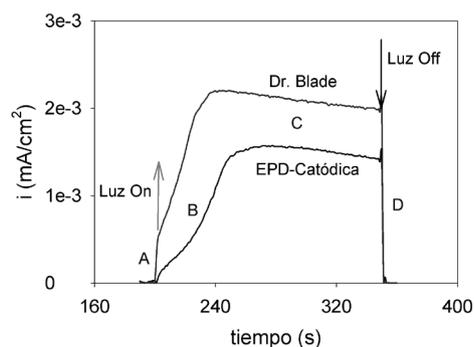


Figura 4. Variación de la fotocorriente (mA/cm²) con el tiempo, para las películas de TiO₂ obtenidas con diferentes técnicas. La interfase ITO/TiO₂/0.1 M NaOH es perturbada con un pulso de potencial de 0.50 V vs. SCE. Este pulso se mantiene previamente en la oscuridad durante 200 s

Además, las fotocorrientes registradas con la película de TiO₂ formada por EPD-Catódica, fueron menores a las obtenidas con la película formada por Dr. Blade. Comportamiento que puede estar relacionado al efecto de los estados superficiales sobre los transientes de fotocorrientes.^{37,38} Estos estados superficiales, son progresivamente llenados por los electrones fotogenerados, quedando atrapados en éstos. Así con el tiempo, sólo una parte de los fotoelectrones, incluyendo la liberación de algunos electrones atrapados en estados superficiales, son transportados hacia el ITO antes de que los estados superficiales estén completamente llenos. Además, la liberación de estos fotoelectrones atrapados en estados superficiales profundos, puede llegar a ser muy lenta, dándole tiempo a que sea tomado por una especie en solución,^{37,38} que para el caso en estudio sería el O₂ que está siendo formado por la oxidación del agua con los huecos fotogenerados dentro del TiO₂; ocasionando además, la disminución del desempeño fotoelectroquímico de las películas.

Potencial de circuito abierto

Cuando se ilumina el electrodo de TiO₂ se generan pares electrón, e⁻, hueco, h⁺, dentro del material, y si el electrodo se encuentra en circuito abierto, los e⁻ y h⁺ se acumulan dentro del semiconductor. Cuando el electrolito contiene una especie oxidante o reductora, capaz de aceptar los e⁻ o h⁺ del semiconductor, respectivamente, una de las especies se acumulará provocando una variación del E_{OCF}.

La variación de E_{OCF} con el tiempo, para las películas de TiO₂, se encuentra graficada en la Figura 5. En el presente caso, la especie oxidante (O₂) fue eliminada de la solución burbujeando N₂ de forma continua durante 15 min antes de cada prueba, y se mantuvo una atmósfera de N₂ para garantizar que los iones OH⁻ acepten los h⁺ del

semiconductor, provocando una acumulación de los electrones dentro del TiO₂. Esto se reflejó como una variación del E_{OCF} hacia valores más negativos (Figura 5). Cuando el equilibrio es establecido entre la generación y recombinación de las especies e⁻ y h⁺, y la reacción anódica, el E_{OCF} se mantiene constante, hasta que se deja de iluminar el electrodo. Es de resaltar que, al igual que para los transitorios de fotocorrientes, la película formada por EPD-Catódica presenta una respuesta retardada, requiriendo de más tiempo para alcanzar un valor de potencial estacionario (E_{OCF}(0)) durante la iluminación, a comparación con la película preparada por Dr. Blade.

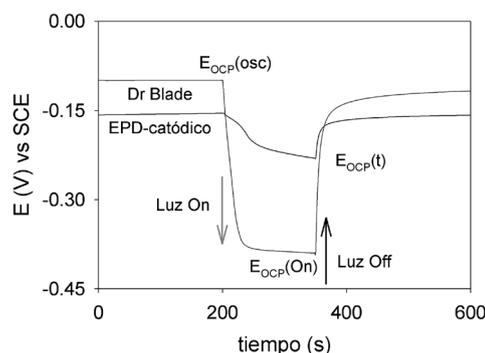


Figura 5. Variación de E_{OCF} con el tiempo, en presencia y ausencia de iluminación, de las películas de TiO₂ preparadas con diferentes métodos. La interfase ITO/TiO₂/0.1 M NaOH se mantiene previamente en la oscuridad durante 200 s

Cuando la luz es apagada, los electrones se recombinan causando una variación E_{OCF} de forma asintótica E_{OCF}(t) hacia valores de potencial menos negativos; hasta que finalmente se vuelve a establecer un equilibrio en la oscuridad. Esta variación puede ser representada mediante la Ecuación 4.³⁹

$$E_{OCF}(t) = E_{OCF}(0) \times t^{-b} \quad (4)$$

En donde, E_{OCF}(0) es el potencial de circuito abierto en equilibrio durante la iluminación; t, es el tiempo transcurrido desde que se apaga la luz (Luz Off, Figura 5); E_{OCF}(t) es el potencial de circuito abierto a cada tiempo t; b es una constante que puede ser asociada a la recombinación de los electrones, o a la presencia de estados superficiales en el electrodo. El valor de b obtenido para la película preparada por Dr. Blade (b=0.328) es mayor al valor de b obtenido para la película preparada por EPD-Catódica (b=0.097), indicando que la recombinación es menor en esta película, o que existe una gran concentración de estados superficiales, generados durante la deposición electroforética de las películas de TiO₂, que están retardando el tiempo para que los e⁻ vuelvan a la banda de valencia del TiO₂ o sean transferidos a alguna especie química en solución.²⁵

Durante el decaimiento del E_{OCF} en la oscuridad se presentan diferentes procesos antes de alcanzar un valor constante, como: transferencia de los e⁻ libres en la banda de conducción, atrapamiento/liberación de los electrones atrapados en los estados superficiales, y liberación de los e⁻ de los estados superficiales profundos. Recientemente, Bisquert *et al.* han desarrollado un método para obtener información acerca del tiempo de vida de los electrones en las películas de TiO₂, de las curvas de decaimiento del potencial de circuito abierto (OCVD, por sus siglas en inglés).⁴⁰ Los diferentes pasos involucrados en este proceso pueden ser identificados, transformando las curvas de OCVD, en gráficas de tiempo de vida media de los electrones, τ_n, versus el potencial de circuito abierto en la oscuridad, E_{OCF}(t). El τ_n de los electrones en el TiO₂ está determinado por el recíproco de la derivada de la curva de decaimiento, normalizado con el voltaje

térmico, como se muestra en la Ecuación 5:

$$\tau_n = \frac{k_B T}{e} \left(\frac{dE_{OCP}(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (5)$$

Donde k_B es la constante de Boltzman, e es la carga del electrón, T es la temperatura absoluta, y t es el tiempo. Ya que tanto el potencial de circuito abierto en la oscuridad, en estado estacionario, $E_{OCP}(osc)$, como el potencial de circuito abierto con iluminación, en estado estacionario, $E_{OCP}(0)$, son diferentes para cada una de las películas; se ha normalizado la variación del potencial de circuito abierto cuando se interrumpe la iluminación [$E_{OCP}(t) - E_{OCP}(0)$], con el fotopotencial generado [$E_{OCP}(0) - E_{OCP}(osc.)$].

Como se observa en la Figura 6, la principal diferencia entre las curvas está en las primeras etapas del decaimiento del potencial. Para la película obtenida por Dr. Blade, no se presenta, o es muy pequeña, la zona donde τ_n es constante, zona que se atribuye a los electrones libres en la banda de conducción del semiconductor.^{40,41} La curva muestra que desde las primeras etapas, τ_n está controlado por la liberación de los electrones que se encuentran en los estados superficiales, llevando a un incremento paulatino del τ_n . Finalmente, se llega a la etapa donde el τ_n se incrementa pronunciadamente, debido a la liberación de los e^- atrapados en los estados superficiales profundos.^{40,41} La curva obtenida para la película preparada por EPD-Catódica muestra las mismas características, pero con la diferencia de que la zona controlada por los estados superficiales, es más amplia; ocasionando además, un incremento de τ_n con respecto al obtenido para la película formada por Dr. Blade. Este comportamiento puede asociarse a los estados superficiales generados por los defectos inducidos debido a la discontinuidad en la superficie del material, que originalmente están presentes en el TiO_2 .

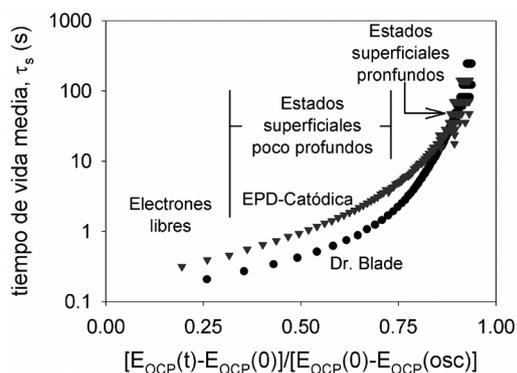


Figura 6. Tiempo de vida media de los electrones (Ecuación 5) en función de la variación del potencial de circuito abierto cuando se interrumpe la iluminación [$E_{OCP}(t) - E_{OCP}(0)$], normalizado con el fotopotencial generado [$E_{OCP}(0) - E_{OCP}(osc.)$]

El electrodo formado por EPD-Catódica presenta modificaciones importantes, en comparación con el electrodo formado por Dr. Blade, mostrando un incremento en la cantidad de estados superficiales, cuya energía se encuentra dentro de la brecha entre las bandas, y cerca de la energía de la banda de conducción. Esto está sustentado por el incremento en la cantidad de densidad de donadores (N_d en Tabla 2). El incremento de estos estados energéticos, también lleva consigo, el desplazamiento del E_{fb} hacia valores de potencial menos negativos, o de menos energía (E_{fb} , Tabla 2). Los defectos generados por la reducción parcial del TiO_2 , Ecuación 3, actúan como trampas de electrones, provocando que éstos experimenten más eventos de atrapamiento y liberación, ocasionando un incremento del tiempo de residencia en las trampas del semiconductor. Este fenómeno se

asocia a un entorpecimiento en el transporte de electrones a través de la membrana de TiO_2 , necesiándose más tiempo para que los electrones alcancen el sustrato conductor. Además, la posibilidad de recombinación es incrementada por la presencia de estas trampas, provocando una disminución en la actividad fotoelectroquímica del material (Figuras 5 y 6).

CONCLUSIONES

Mediante la caracterización electroquímica de las películas de TiO_2 , formadas por dos técnicas diferentes (EPD-Catódica y Dr. Blade), se encontró que la actividad de la película de TiO_2 decrece cuando éste es formado mediante la técnica de deposición electroforética catódica. La caracterización de las propiedades resistivas y semiconductoras, y la respuesta retardada de la fotocorriente y el fotopotencial, permiten atribuir este fenómeno a la presencia de especies Ti^{3+} . Estas especies son formadas por la reducción del TiO_2 durante la aplicación del campo eléctrico para la deposición del óxido por la técnica de EPD, en medio acuoso. Los defectos Ti^{3+} actúan como estados superficiales, que alteran el transporte de los e^- hacia el ITO a través de la membrana de TiO_2 , modificando las propiedades propias del material.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar, disponible gratuitamente en <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo contó con el soporte financiero de CONACyT (proyecto CB2008-01-0105655). P. Acevedo-Peña agradece a CONACyT por la beca de doctorado asignada.

REFERENCIAS

- Brunelli, T. F. T.; Guaraldo, T. T.; Paschoale, F. M. M.; Zanoni, M. V. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 67.
- Oliveira, A. R. M.; Zarbin, A. J. G.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 141.
- El-Maghraby, E. M.; Nakamura, Y.; Rengakuji, S.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2357.
- Yoldas, B. E.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *1*, 65.
- Meng, F.; Song, X.; Sun, Z.; *Vacuum* **2009**, *83*, 1147.
- Tan, W.; Yin, X.; Zhou, X.; Zhang, J.; Xiao, X.; Lin, Y.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4467.
- Santa Nokki, H.; Kallioinen, J.; Kololuoma, T.; Tuboltsev, V.; Tommola, J.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *182*, 187.
- Waldner, G.; Krýsa, J.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4498.
- Sarkar, P.; Nicholson, P. S.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1987.
- Boccaccini, A.; Zhitomirsky, I.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 251.
- Besra, L.; Liu, M.; *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 1.
- Vidotti, M.; Córdoba de Torresi, S. I.; *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 2800.
- Kim, G. S.; Seo, H. K.; Godble, V. P.; Kim, Y. S.; Yang, O. B.; Shin, H. S.; *Electrochim. Commun.* **2006**, *8*, 961.
- Vu, Q. T.; Pavlik, M.; Hebestreit, N.; Pflieger, J.; Rammelt, U.; Plieth, W.; *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 1117.
- Peralta-Hernández, J. M.; Manríquez, J.; Meas-Vong, Y.; Rodríguez, F. J.; Chapman, T. W.; Maldonado, M. I.; Godínez, L. A.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 588.
- Park, J. H.; Perk, O. O.; Kim, S.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163106.
- Koinuma, M.; Seki, H.; Matsumoto, Y.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *531*, 81.

18. Li, C. Z.; Choi, W. B.; Chuang, C. H.; *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 821.
19. Lana-Villarreal, T.; Bisquert, J.; Mora-Seró, I.; Salvador, P.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10355.
20. Manriquez, J.; Godínez, L. A.; *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3402.
21. Gil-Sung, K.; Hyung-Kee, S.; Godble, V. P.; Young-Soon, K.; O-Bong, Y.; HyungShik, S.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 961.
22. Grinis, L.; Dor, S.; Ofir, A.; Zaban, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *198*, 52.
23. Park, J. H.; Perk, O. O.; Kim, S.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163106.
24. Alperson, B.; Homyonfer, M.; Tenne, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 186.
25. Koinuma, M.; Seki, H.; Matsumoto, Y.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *531*, 81.
26. Uno, M.; Kosuga, A.; Okui, M.; Horisaka, K.; Muta, H.; Kurosaki, K.; Yamanaka, S.; *J. Alloys Compounds* **2006**, *420*, 291.
27. Zaban, A.; Aruna, S. T.; Tirosh, S.; Gregg, B. A.; Mastai, Y.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4130.
28. Lindröm, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Lindquist, S. E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A.; *Nano Lett.* **2001**, *1*, 97.
29. Tirosh, S.; Ditrtrich, T.; Ofir, A.; Grinis, L.; Zaban, A.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16165.
30. Ditrtrich, T.; Ofir, A.; Tirosh, S.; Grinis, L.; Zaban, A.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 182110.
31. Fabregat-Santiago, F.; Garcia-Belmonte, G.; Salvador, P.; Bisquert, J.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 334.
32. Oliva, F. Y.; Avalor, L. B.; Santos, E.; Cámara, O. R.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *146*, 175.
33. Acevedo-Peña, P.; Vázquez, G.; Laverde, D.; Pedraza-Rosas, J. E.; González, I.; *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 757.
34. Karuppuchamy, S.; Iwasaki, M.; Minoura, H.; *Vacuum* **2007**, *81*, 708.
35. Radecka, M.; Rekas, M.; TenczekZajac, A.; Zakrzewska, K.; *J. Power Sources* **2008**, *181*, 46.
36. Radecka, M.; Wierzbicka, W.; Komornicki, S.; Rekas, M.; *Phys. B* **2004**, *348*, 160.
37. Li-qun, M.; Qing-ling, L.; Zhi-jun, Z.; *Sol. Energy* **2007**, *81*, 1280.
38. Kang, T. S.; Kim, D.; Kim, K. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *145*, 1982.
39. Pawar, S. M.; Moholkar, A. V.; Rajpure, K. Y.; Bhosale, C. H.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 45.
40. Bisquert, J.; Zaban, A.; Greenshtein, M.; Mora-Seró, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13550.
41. Bae, S. T.; Shin, H.; Kim, J. Y.; Jung, H. S.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9937.

GENERACIÓN DE ESTADOS SUPERFICIALES DURANTE LA FORMACIÓN ELECTROFORÉTICA CATÓDICA DE PELÍCULAS DE TiO_2 SOBRE ITO

Próspero Acevedo-Peña y Ignacio González*

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, Apdo. postal 55-534, 09340 México, D.F., México

Gerardo Vázquez

Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal 141740, 07360 México, D.F., México

J. Manríquez

Departamento de Electroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Apdo. Postal 064, 76700 Pedro Escobedo, Querétaro, México

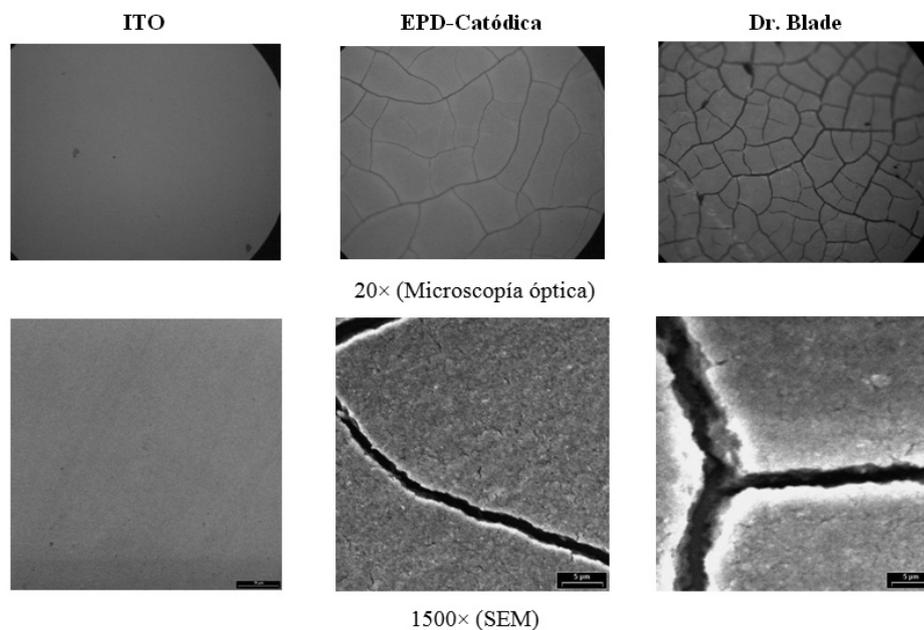


Figura 1S. Micrografías ópticas y de SEM de las películas de TiO_2 obtenidas