

2.16.76

59557

A Marisa, Manuel y Marcial.

A mis Queridos Viejos

Director de Tesis :

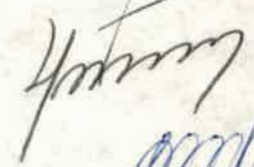

Dr. Leonides Edmundo Sereno

Jurado de Tesis :

Dra. Juana Josefa Chessa de Silber

Dr. Jorge Daniel Anunziata

Dr. Nelio Vettorazzi



Río Cuarto, Diciembre de 1993

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Leonides Sereno por su apoyo científico y personal. A la Dra. Juana Chessa de Silber y al Dr. Nelio Vettorazzi, por sus valiosos consejos.

Gracias a mis compañeros Edgardo Durantini y Hector Boggetti por su continuo apoyo anímico.

Mi más profunda gratitud a mi esposa Marisa y a mis hijos Manuel y Marcial, por todo lo que tuvieron que soportar en estos años, nada hubiera logrado sin ellos.

Todo concluye al fin,
nada puede escapar,
todo tiene un final,
todo termina.

Ricardo Soulé.

INDICE

CAPITULO 1

Introducción

1.1.- Introducción	1
1.1.1.-La fotosíntesis natural.	1
1.1.2.- Cationes carotenoides en fotosistemas naturales.	2
1.1.3.- Fotosistemas artificiales.	3
1.1.4.- Cationes carotenoides en sistemas fotosintéticos artificiales.	4
1.2.- Objetivos.	6
1.3.- Antecedentes de la electroquímica de carotenoides.	8
1.4.- Antecedentes de la fotoelectroquímica de carotenoides.	13
1.5.- Referencias capítulo 1	23

CAPITULO 2

Fundamentos teóricos.

2.1.- Procesos de electrodo.	26
2.2.- Potenciales y termodinámica de celdas.	27
2.2.1.- Reversibilidad en procesos electroquímicos.	27
2.2.2.- Semirreacciones y potenciales redox.	29
2.2.3.- Potenciales formales y electrodos de referencia.	29
2.3 -Cinética de reacciones de electrodo.	30
2.3.1.-Variables experimentales en celdas electroquímicas.	31
2.3.2.- Factores que afectan la velocidad de una reacción de electrodo	32
2.3.3.- Cinética del control activado.	33
2.3.4.- Cinética de control difusional	35
2.3.4.1.- Cronoamperometria.	38
2.3.4.2.- Voltametría de barrido lineal y cíclico de potencial.	42

2.3.4.3.- Electrólisis a potencial controlado.	49
2.4.- Procesos de electrodos de sustancias absorbidas	52
2.4.1.- Conducción de cargas en películas.	52
2.4.2.- Voltametría cíclica de películas.	52
2.4.3.- Efecto de las interacciones en la película :	54
2.5.- Procesos electroquímicos y fotoelectroquímicos en electrodos semiconductores.	55
2.5.1.- Física de semiconductores, principios básicos.	55
2.5.2.- Interfase semiconductor-solución de electrolito.	70
2.5.2.1.- Termodinámica de celda	70
2.5.2.2.- Cinética de las reacciones redox heterogéneas en semiconductores.	77
2.5.2.3.- Fotocorrientes y fotopotenciales en semiconductores.	82
2.6. Referencias capítulo 2	89

CAPITULO 3

Experimental

3.1.- Drogas y reactivos.	92
3.1.1.- Solventes	92
3.1.1.1.- Cloruro de metileno (CM), 1,2 dicloroetano (DCE)	92
3.1.1.2.- Acetonitrilo (ACN), cloroformo (CF).	94
3.1.1.3.- Agua	94
3.1.2.- Electrolitos soporte.	94
3.1.3.- Reactivos.	95
3.2.- Celdas electroquímicas y fotoelectroquímicas.	98
3.3.- Electrodos	103
3.3.1.- Electrodos de trabajo.	103
3.3.1.1.- Electrodos utilizados el electroquímica convencional.	103
3.3.1.2.- Electrodos utilizados en fotoelectroquímica.	104
3.3.2.- Electrodos de referencia	109
3.3.3.- Contraelectrodos.	110
3.4.- Instrumental electrónico.	110

3.4.1.- Potenciostatos.	110
3.4.2.- Generador de funciones.	111
3.4.3.- Amplificador sensible a fase.	111
3.4.4.- Registradores.	112
3.5.- Diseño y construcción del sistema experimental de medición de datos de fotoelectroquímica.	112
3.6.- Espectrofotómetros	115
3.7.- Referencias capítulo 3	116

CAPITULO 4 .

RESULTADOS Y DISCUSION, Datos Electroquímicos.

4.1.- Electroquímica de β -Caroteno.	119
4.1.1.- Voltametría cíclica	119
4.1.2.-Efecto de la presencia de ácido en la electroquímica de β -Caroteno	129
4.1.3.-Electrólisis a potencial controlado. Análisis de los productos de reacción por espectroscopia de absorción	133
4.1.3.-Estudio con distintos materiales de electrodo.	139
4.1.3.1.- Electrodo de paladio	140
4.1.3.2.- Electrodo de carbono vítreo	140
4.1.3.3.- Electrodo de oro.	140
4.1.3.3.1.- Estudio de la formación de película de β -Caroteno sobre electrodo de oro	144
4.1.3.3.2.- Propiedades Electroquímicas de la película de β -Caroteno sobre electrodo de oro.	152
4.2.-Electroquímica de 7'-apo-7'-(4-aminofenil) β -Caroteno (AF β C)	156
4.2.1.-Voltametría cíclica.	156
4.2.2.- Electrólisis a potencial controlado. Análisis de los productos por voltametría cíclica.	156
4.3.- Electroquímica de PATTP.	165
4.3.1.-Voltametría Cíclica.	165
4.4.- Referencias capítulo 4	168

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION - Datos de Fotoelectroquímica

5.1.-Estudio de la respuesta fotoredox de β -Caroteno	170
5.1.1.- Fotoelectroquímica de la película de β -Caroteno formado por ciclado voltamétrico sobre electrodo de oro.	171
5.1.2.-Fotoelectroquímica de β -Caroteno sobre electrodos semitransparente (ITO).	173
5.1.2.1.- Fotoelectroquímica en medio no acuoso.	174
5.1.2.1.1.-Dependencia de la fotocorriente con la longitud de onda de iluminación	178
5.1.2.1.2.-Dependencia de la fotocorriente con la intensidad de la luz.	180
5.1.2.1.3.- Efecto de la concentración del aceptor sobre la fotocorriente producida.	183
5.1.2.1.4.-Dependencia de la fotocorriente con la cantidad de material fotoactivo	185
5.1.2.2.-Fotoelectroquímica en medio acuoso.	186
5.1.2.2.1.- Curva corriente-potencial en oscuridad.	188
5.1.2.2.2.- Dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado. Evaluación del potencial de banda plana.	190
5.2.- Fotoelectroquímica de AF β C.	193
5.2.1.-Dependencia de la fotocorriente con la longitud de onda de iluminación	193
5.2.2.- Dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado. Evaluación del potencial de banda plana.	195
5.3.- Fotoelectroquímica de PATTP	195
5.3.1.-Dependencia de la fotocorriente con la longitud de onda de iluminación	197
5.3.2.- Dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado. Evaluación del potencial de banda plana.	197
5.4.- Referencias capítulo 5	202

CAPITULO 6 .

Conclusiones generales.

6.1.- Electroquímica.	204
6.1.1.- β -Caroteno	204
6.1.2.- AF β C	204
6.1.3.- PTTAP	205
6.2.- Fotoelectroquímica	205
6.2.1.- β -Caroteno.	205
6.2.2.- AF β C.	206
6.2.3.- PATTP.	207

1.1. Introducción :

1.1.1. La fotosíntesis natural.

Considerando la idea de que la fotosíntesis es el proceso responsable de la mantención del oxígeno atmosférico, la existencia de los combustibles fósiles, la producción de la mayoría de nuestros alimentos etc., no es sorprendente que se hayan realizado enormes cantidades de trabajos con el fin de comprender su mecanismo, para tratar de imitar esta excelente forma de almacenar la energía solar.

El proceso principal de la fotosíntesis es la absorción de luz solar, y la subsecuente conversión de la energía de excitación en energía química, esta última en forma de estados de separación de cargas de vida larga. Estos fenómenos ocurren en lo que se conoce como centros de reacción fotosintéticos¹. Estos últimos consisten de proteínas ubicadas en las membranas formadas por bicapas lipídicas. Dentro de estas proteínas se encuentran moléculas orgánicas relativamente pequeñas, las que son responsables principales del proceso fotosintético.

En la actualidad de cuenta con importante información relativa a la composición y el arreglo estructural de centros de reacción fotosintética bacteriales², principalmente gracias a los estudios con difracción de rayos X. En esos centros de reacción las moléculas orgánicas más relevantes y que cumplen funciones primordiales son bacterioclorofilas, quinonas y carotenos. En estos sistemas la absorción de energía radiante se puede producir por excitación directa o a través de transferencia de energía por medio de un mecanismo singlete-singlete desde moléculas "antena"³. Dentro de este último

tipo de moléculas se destacan los carotenos, que son polienos conjugados que absorben la energía en la región espectral donde no lo hacen las clorofilas, aumentando de esta manera el grado de eficiencia de la fotosíntesis en la utilización de la radiación solar.

Dentro de los carotenos se destaca el β -Caroteno, una de las moléculas estudiadas en este trabajo de tesis, por ser el más abundante en los cloroplastos de las plantas verdes.⁴ Los cloroplastos son organelas intracelulares donde se ubican los fotosistemas tipo I y II⁴.

El objetivo final de los centros de reacción es usar la energía de excitación para mover electrones a través de la membrana de bicapa lipídica, lo que produce un potencial de transmembrana, y por lo tanto, la capacidad de generar agentes reductores y oxidantes, que son utilizados por los organismos como fuente de energía química⁵.

Por otra parte se ha establecido que el estado triplete de las clorofilas transfiere energía a los carotenos con la formación de estados triplete propios, que decaen al estado fundamental en forma no radiactiva. Este proceso, conocido como fotoprotección, previene la formación de oxígeno singlete, que es nocivo, y que puede producirse a partir del estado triplete de las clorofilas⁶.

1.1.2. Cationes Carotenoides en fotosistemas naturales.

El estudio mediante fotólisis con laser (light amplified stimulated emission radiation) pulsado de cloroplastos aislados y a baja temperatura, muestra que se producen bandas de absorción en el infrarrojo cercano ($\lambda_{\text{max}} = 990 \text{ nm}$), las que se han atribuido a la

formación de cationes radicales carotenoides.⁷ Este mismo hecho se verifica cuando se iluminan fotosistemas II aislados⁷. Por otra parte, la inhibición de la reducción de plastoquinona primaria⁴ produce la inhibición de la formación de cationes carotenoides⁷, de lo que se deduce que los carotenos excitados ceden electrones a estas quinonas. Esto se ha confirmado por medidas de absorbancia de plastoquinona reducida⁷ a $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm. La verificación de que los carotenos excitados son capaces de ceder electrones a potenciales aceptores se basa en que la producción de cationes radicales carotenoides aumenta con el agregado de aceptores tales como ferrocianida, así como también de varios herbicidas fenólicos⁸.

1.1.3. Fotosistemas Artificiales.

Se han realizado numerosos esfuerzos para poder mimetizar los pasos primarios de la fotosíntesis natural⁹, Gust y col¹⁰ han sintetizado sistemas moleculares unidos en forma covalente, los que consisten principalmente de grupos cromóforos unidos a grupos aceptores y dadores de electrones. Se han utilizado, carotenos (C), porfirinas (P) y quinonas (Q). Luego de la irradiación de sistemas, como por ejemplo, de triadas (C-P-Q), tetradas (C-P_A-P_B-Q) y pentadas (C-P_A-P_B-Q₁-Q₂), se ha observado la producción de estados de separación de cargas de vida larga y con rendimiento cuántico eficiente¹¹, ambos objetivos de capital importancia para la utilización práctica de la energía solar.¹¹

1.1.4. Cationes carotenoides en sistemas fotosintéticos artificiales.

En el caso de la molécula triada C-P-Q (Figura 1) la porfirina es el cromóforo y la benzoquinona el aceptor de electrones. El caroteno cumple las mismas funciones que en el aparato fotosintético natural, es decir, actúa como antena absorbiendo energía donde la porfirina no lo hace, y además sirve como donador de electrones secundario. La excitación de la porfirina produce su primer estado singlete P^1 que puede decaer por varios caminos, pero la ruta preferida es la transferencia de electrones a la quinona. El estado resultante $C-P^{+•}-Q^{-•}$ puede decaer rápidamente al estado fundamental por recombinación de cargas, o puede producirse una segunda transferencia si el caroteno dona un electrón al catión radical de la porfirina, para formar el estado final de separación de carga $C^{+•}-P-Q^{-•}$. Un gráfico de los niveles de energía del proceso descrito se puede observar en la Figura 2. Este mecanismo ha sido corroborado mediante diferentes métodos espectroscópicos¹².

Por otra parte se han realizado experiencias fotoelectroquímicas en las que el estado $C^{+•}-P-Q^{-•}$ se produce a través de membranas artificiales de fosfolípidos¹³. El sistema consiste de dos celdas electroquímicas, conteniendo aceptores y donadores de electrones, separadas por una placa de teflon, con un hueco donde se ubica la membrana, conteniendo la molécula triada. En el sistema descrito se lograron obtener fotocorrientes estacionarias al producirse el estado de separación de cargas $C^{+•}-P-Q^{-•}$ mediante la irradiación adecuada de la molécula.

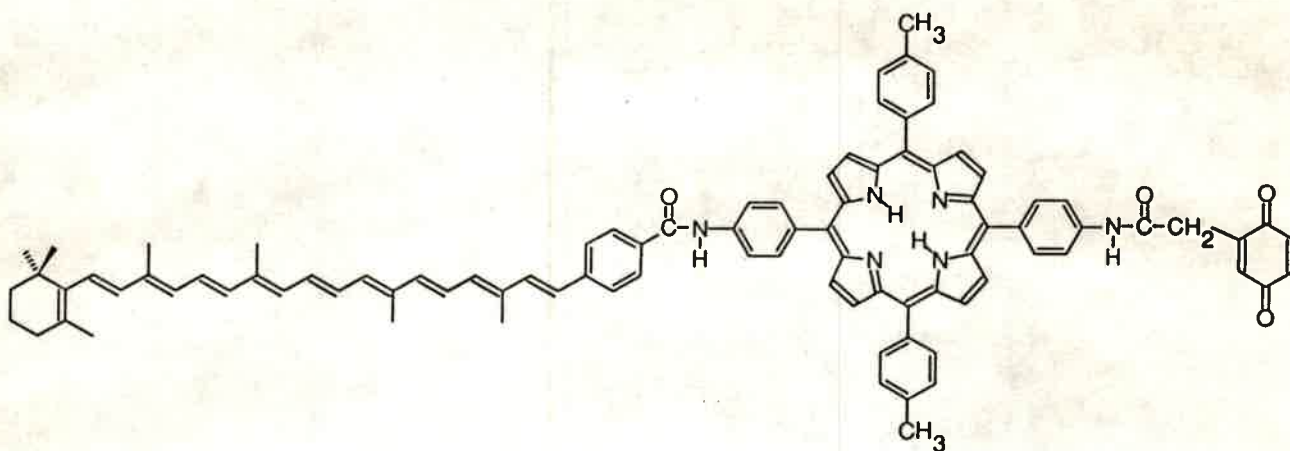


Figura 1: Molécula triada Caroteno-Porfirina-Quinona (CPQ) utilizada en estudios de procesos de separación de cargas (tomada de ref. 1)

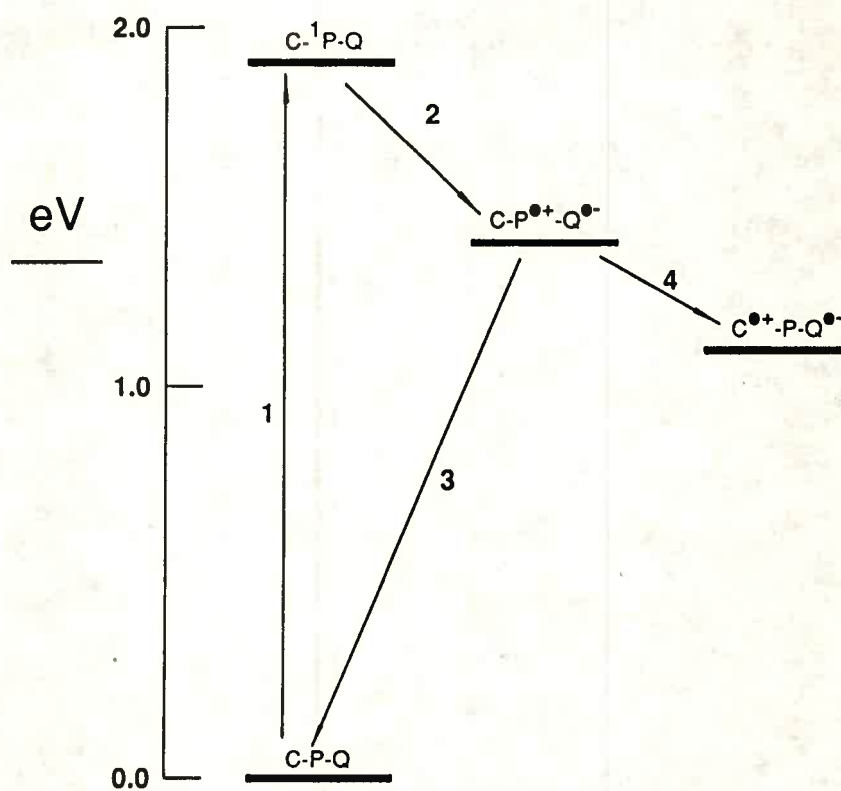
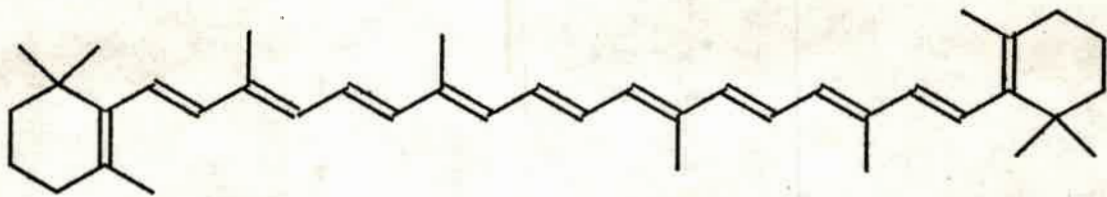


Figura 2: Esquema energético del proceso de separación de cargas fotoinducido de una molécula triada.

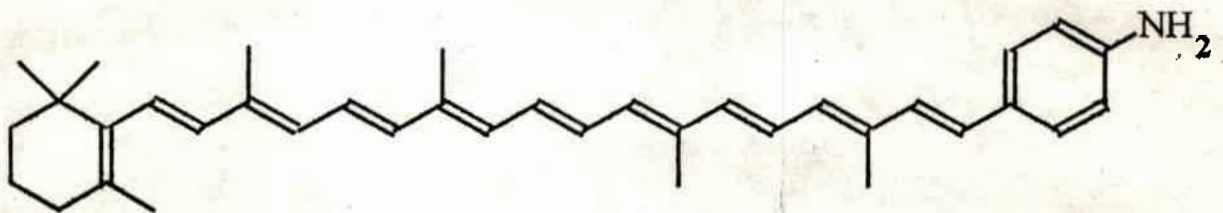
1.2. Objetivos.

Tal como puede verse en la introducción los procesos redox de éstos sistemas son de gran interés, en particular la formación de productos de oxidación de carotenoides por medio de la transferencia de electrones fotoinducida. Este es un hecho importante que se verifica tanto en los fotosistemas naturales como en los artificiales. Esto puede ser analizado mediante el estudio de los procesos de electrodo fotoasistidos, en los que los potenciales de oxidación y reducción de las moléculas intervinientes son modificados por la producción de sus estados excitados. Para realizar dicho estudio es de primordial importancia conocer la electroquímica de los carotenoides en ausencia de luz. En este trabajo se analizará el comportamiento de uno de los carotenoides naturales mas abundante de los fotosistemas de las plantas verdes, el β -Caroteno natural y de otro carotenoide utilizado en los sistemas biomiméticos, el 7'-apo-7'-(4 aminofenil)- β -Caroteno (Figura 3).

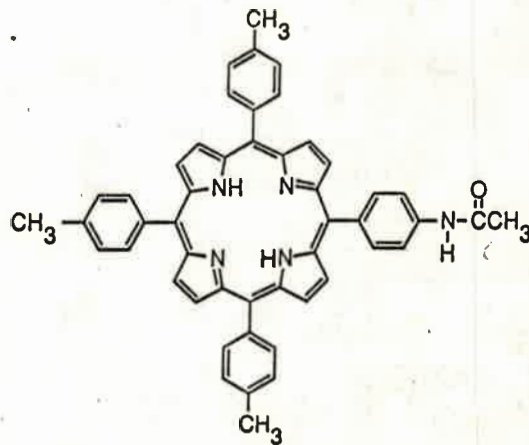
El objetivo de este trabajo es el estudio electroquímico y fotoelectroquímico de éstos carotenoides con el fin de conocer la relación causa-efecto entre la absorción de energía radiante por parte de las moléculas analizadas y la producción de efectos eléctricos (fotocorrientes o fotopotenciales).



β -Caroteno



7'-apo-7'-(4-aminofenil) - β -Caroteno



(5-(4-fenilacetamida)-10,15,20-tetraparatoilporfirina
(PATTP)

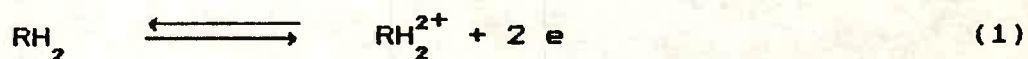
Figura 3

1.3. Antecedentes de la electroquímica de carotenoides.

Los primeros estudios sobre la electroquímica de carotenoides en medio no acuoso fueron realizados a comienzos de la década del 60 por Takahashi y col.¹⁴, quienes estudiaron la reducción de β -Caroteno por métodos polarográficos. Estos autores encontraron que se producen tres ondas catódicas en las que se transfieren cuatro electrones en cada una de ellas.

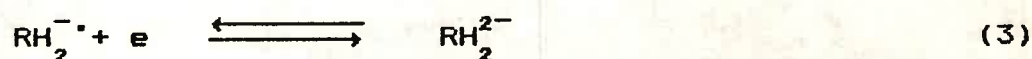
Por el contrario, Mairanovsky y col.¹⁵ mostraron, por medio de polarografía y voltametría cíclica, que la primer onda catódica de β -Caroteno, en medio aprótico y utilizando mercurio como material de electrodo, corresponde a la transferencia reversible de un electron para formar el anión radical, el cual es reducido reversiblemente a dianión en una segunda transferencia de carga heterogénea. La confirmación de la formación del anion radical carotenoide fue establecida mediante estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE) durante la electrólisis de β -Caroteno. Estos autores fueron los primeros en informar datos sobre la oxidación de distintos carotenoides. Para el caso particular del β -Caroteno, comparando el valor en corriente de la primer onda anódica polarográfica con la primer onda catódica, llegaron a la conclusión de que este se oxida por medio de un proceso bielectrónico para formar los dicaciones correspondientes.

Si simbolizamos al β -Caroteno como RH_2 se puede describir el proceso de oxidación del β -Caroteno como :

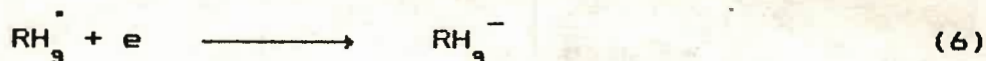
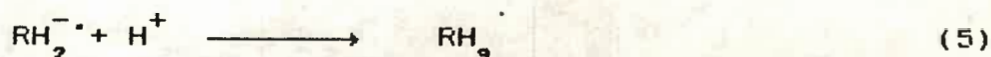
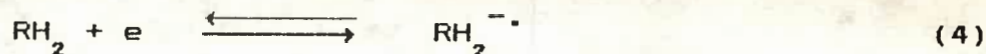


Las ondas anódicas observadas posteriores a la descripta no fueron tenidas en cuenta, debido a que, según los autores, no se podían analizar de un modo claro.

Posteriormente Park¹⁶ realizó estudios electroquímicos, tanto de β -Caroteno como de sus productos metabólicos de oxidación: retinal y retinol. Estos estudios se realizaron sobre electrodo de platino en tetrahidrofurano por técnicas de voltametría cíclica, cronoamperometría y culometría a potencial controlado. De acuerdo con Marianovsky y col.¹⁵, concluyó que la reducción del carotenoide produce en un primer paso el anión radical, y que este se reduce en una segunda transferencia de carga para formar el dianión correspondiente:



La asignación del número de electrones transferidos fue hecha por comparación de las funciones corriente de los voltagramas cíclicos de β -Caroteno con los de una cupla conocida, en las mismas condiciones experimentales. En este caso se utilizó el 9,10-difenilantraceno, suponiendo que los cambios debido a los diferentes coeficientes de difusión no son significativos. Por otra parte, por medio del análisis de los datos de electrólisis al potencial del primer pico catódico, y en base a lo ya propuesto por Marianovsky y col., Park propuso el siguiente mecanismo global para la reducción del β -Caroteno :



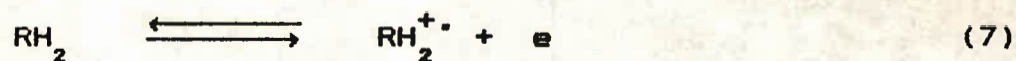
En lo referente a la oxidación del caroteno los resultados de este autor no son concluyentes. Como en el caso de Marianovski y col.¹⁵, el análisis por voltametría cíclica muestra que se produce una transferencia de carga bielectrónica, la que es irreversible en el solvente utilizado. Pero los datos de electrólisis a potencial controlado no permitieron proponer un mecanismo global del proceso de electrodo, mostrando que son transferidos entre 4 y 5 electrones por molécula de caroteno oxidado.

Los trabajos mas recientes, sobre la oxidación de β -Caroteno y dos de sus derivados oxigenados (cantaxatina y β -apo-8'carotenal) se encuentra en una serie de publicaciones realizadas por Kispert y col.¹⁷ en cuyo desarrollo se utilizaron técnicas de voltametría cíclica, electrólisis a potencial controlado, espectroscopía ultravioleta-visible y resonancia paramagnética electrónica. Estos autores detectaron la fuerte dependencia de los procesos de electrodo con el grado de pureza, tanto del sustrato carotenoide como del sistema solvente-electrolito soporte. Utilizaron como solventes tetrahidrofurano, cloruro de metileno y dicloroetano.

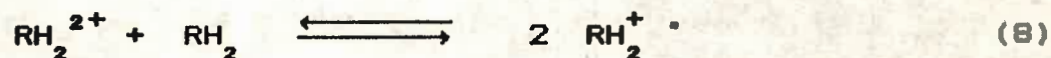
En tetrahidrofurano encontraron en todos los casos que la electrooxidación de los carotenoides es un proceso irreversible que involucra dos electrones, en concordancia con lo informado por Park.¹⁶ Sin embargo, en los solventes clorados, mientras que la oxidación de

β -Caroteno ocurre también por medio de una transferencia bielectrónica, tanto β -apo-8'-carotenal como cantaxatina se oxidan con la pérdida de un único electrón.

La combinación de técnicas de electrolisis a potencial controlado y resonancia paramagnética electrónica permitieron a estos autores concluir que en los solventes clorados se producen cationes radicales carotenoides de alta estabilidad¹⁷. En el caso de cantaxatina y β -apo-8'-carotenal la formación de cationes radicales se realizó por oxidación directa :



pero este no es el caso de β -Caroteno, que conduce a dicaciones en el proceso anódico. Kispert y col.¹⁷ sugirieron que los cationes radicales de β -Caroteno se producen por una reacción de transferencia electrónica homogénea entre el dicación electrogenerado y el sustrato neutro de acuerdo a la siguiente comproporción :



En un primer momento¹⁷ se asignó a esta especie un tiempo de vida media de 14 minutos en cloruro de metileno, lo que posteriormente resultó erróneo, debido a que fue calculado a partir de datos de espectroscopia de absorción, en los que la banda analizada ($\lambda_{max} = 990$ nm) corresponde a la zona de longitudes de onda en donde, tanto los cationes radicales carotenoides como los monocaciones, poseen similar absorción electrónica¹⁸.

La generación de monocaciones de β -Caroteno a partir de los dicaciones producidos por electrooxidación es un proceso que ya fuera

descrito por Park¹⁶ y anteriormente por Marianovsky¹⁵, quienes sugirieron que la pérdida de un protón genera la especie RH^+ , que es responsable de la segunda onda catódica observada en los voltagramas cíclicos de β -Caroteno, según ;



Posteriormente¹⁹ el tiempo de vida medio del cation radical del β -Caroteno fue determinado a partir de datos obtenidos por RPE "in situ" de los productos de electrólisis, en lugar de las medidas de absorbancia, obteniendose de este modo un valor de 1.4 minutos. Además en este trabajo se tuvieron en cuenta las reacciones descritas por las ecuaciones (9) y (10). Estas se estudiaron por medio del análisis comparativo de la voltametría cíclica de β -Caroteno y β -Caroteno perdeuterado, obtenido este último a partir de la extracción de algas fotosintéticas, cultivadas en medio deuterado. Se observó un marcado efecto isotópico sobre la corriente del proceso catódico descrito por la ecuación 10, lo que es una evidencia a favor del proceso global descrito por las ecuaciones 9 y 10. Por otra parte la producción de cation radical (ec. 8) se ve incrementada en β -Caroteno perdeuterado, por ser mas lenta la reacción de abstracción de deuterio del dication formado por electrooxidación.

También estos autores²⁰ calcularon la constante de equilibrio de comproporciónación a partir de datos de RPE, como así tambien los porcentajes relativos de los productos obtenidos por electrooxidación de los carotenoides estudiados. Sin embargo, en este trabajo no se consideran los procesos descritos por las ecuaciones 9 y 10 para

evaluar los datos mencionados.

1.4. Antecedentes de la fotoelectroquímica de carotenoides.

Los primeros autores en sugerir que los carotenoides se pueden comportar como semiconductores fueron Chynoweth y Schneider²¹ en el año 1954 y esta propiedad fue estudiada específicamente para β -Caroteno por primera vez por Rosemberg²². En este trabajo el β -Caroteno se analizó en forma de vidrios obtenidos por fusión del todo trans β -caroteno. La fusión produce una mezcla de isómeros cis y trans, los que muestran fotoconductividad cuando se coloca el sólido entre dos electrodos metálicos. Rosemberg observó que el espectro de excitación de fotoconductividad de los vidrios tienen un máximo a una longitud de onda de aproximadamente 350 nm, que es la región del espectro donde se produce el segundo estado singlete excitado. Esta transición es prohibida en el isómero todo trans del β -Caroteno, pero es permitida en la forma cis 15-15'. También se observó fotoconductividad baja en la región del primer estado singlete excitado. Se obtuvo un resultado similar a partir de muestras del isómero cis 15-15' colocadas entre los electrodos en forma de un polvo compacto. Para explicar estos hechos, Rosemberg supuso que los portadores de carga se forman desde el estado triplete, cuyo nivel de energía se hallaría por encima del primer estado excitado singlete, pero debajo del segundo. Esto explicaría por qué la fotoconductividad ocurre principalmente desde el segundo estado excitado singlete, dado que desde este último no se necesita energía adicional para que se produzca cruzamiento entre sistemas al primer estado triplete. Este esquema fue rechazado,

principalmente debido al hecho de que el primer estado triplete del trans β -Caroteno puede ser producido a través de cruzamiento entre sistemas a partir del primer estado singlete excitado. En un estudio reciente realizado por Hashimoto y col²³. por métodos de absorción de transitorios en el rango del picosegundo, y espectroscopia Raman de transitorios se demuestra que : a) No ocurre isomerización cis-trans en el estado S_1 , b) No se puede detectar el estado triplete de la forma cis 15-15' pero si el estado triplete trans, y c) El cruzamiento intersistemas en el trans β -Caroteno ocurre con un rendimiento cuántico del orden de 10^{-3} .

Por otra parte Rosemberg²² observó que la fotoconducción en este tipo de celdas denominadas "sandwich", depende fuertemente de la polaridad del electrodo que se halla bajo irradiación. En el caso del β -Caroteno, la fotoconducción aumenta cuando el electrodo iluminado es polarizado mas anódicamente y es casi nula cuando el electrodo se polariza catódicamente. Los autores explicaron este hecho considerando que los huecos (vacantes en la banda de valencia de los semiconductores, que se producen cuando un electrón es promovido a un nivel energético superior) son los portadores mayoritarios de carga²⁴.

El efecto de la presencia de oxígeno en la fotoconductividad de β -Caroteno fue analizado por Cherry²⁵ y por Rosemberg²⁶. El primero mostró que se produce una disminución en la energía de activación de conducción por la presencia del gas adsorbido, y explicó este resultado considerando que el oxígeno acepta electrones de parte del β -Caroteno vitrificado, aumentando de esta manera el número de portadores de carga positivos, lo que se conoce como dopado de un semiconductor.²⁴



The following information was obtained from the records of the
 Bureau of Prisons, Washington, D. C., on the subject of
 [Name], [Address], [City], [State], [Zip].
 [Name] was born on [Date] at [Place of Birth], [State], [Country].
 He was educated in the public schools of [City], [State], and
 graduated from [School Name] in [Year]. He is a [Occupation].
 [Name] has been married to [Name] on [Date] at [Place].
 They have [Number] children, [Name] and [Name].
 [Name] has been employed by [Company Name] since [Year].
 He has a record of [Number] arrests for [Offense(s)].
 He was sentenced to [Term] in [Year] for [Offense].
 He was released on [Date] and is currently residing at [Address].
 [Name] is a [Race] male, [Height] tall, [Weight] lbs., [Hair Color] hair,
 [Eye Color] eyes. He has [Number] tattoos on [Body Part(s)].
 He is currently [Status] and has no other known aliases.
 This information was obtained from the files of the Bureau of Prisons.
 Date of transcription: [Date].



Por otra parte Rosemberg,²⁶ quien estudió el efecto de una gran variedad de gases, demostró que el aumento de la conductividad depende de la cantidad de gas adsorbido y de su naturaleza. Por otra parte concluyó que la presencia de los distintos gases no afecta la movilidad de los portadores de carga en el β -Caroteno, y que el aumento de la conductividad (de varios órdenes de magnitud en el caso de oxígeno, acetona y algunos alcoholes) es debida al aumento en el número de portadores de carga, y que la disminución en la energía de activación de conducción se debe posiblemente a la formación de estados de transferencia de carga entre el β -Caroteno y el gas, que serian los responsables de la fotoconducción.

Por otra parte Cherry y Chapman²⁷ estudiaron la fotoconducción de cristales de β -Caroteno, obtenidos a partir de una mezcla de benceno-metanol, y de cristales de varios isómeros relacionados. En sus trabajos encontraron que el espectro de fotoconductividad es muy diferente al espectro de absorción, y que se produce conducción eléctrica cuando la muestra es irradiada a longitudes de onda mayores que las de la banda de absorción de los carotenoides. Los autores concluyeron tentativamente que la fotoconductividad de baja energía es probablemente una propiedad intrínseca de los carotenoides, sin embargo no excluyeron la posibilidad de efectos de impurezas. En su análisis establecieron que la transición óptica responsable de la fotoconductividad de baja energía es de naturaleza débil, dado que no es posible observar la banda correspondiente en el espectro de absorción. Las transiciones a las que se atribuye este comportamiento incluyen la excitación directa al estado triplete y la excitación de un estado de transferencia de carga.

Por otra parte, Hoshino y Tateishi²⁸ estudiaron la fotoconductividad de β -Caroteno vitrificado en celdas de tipo "sandwich" y en celdas superficiales. Tal como los autores mencionan, es usual que en este tipo de celdas de semiconductores orgánicos el espectro de excitación de fotoconducción coincida en buena medida con el espectro de absorción óptica. Pero esto no ocurre en el caso del β -Caroteno, ya que la fotoconducción se produce en la zona del ultra violeta (por debajo de los 400 nm) o bien por encima de los 600 nm, mientras que la transición $S^1 \leftarrow S^0$ para el β -Caroteno se encuentra justamente entre estos valores ($\lambda_{\max} = 462$ nm en Hexano). Esto último indicaría que el paso primario de generación de portadores de carga no es la excitación entre niveles energéticos que corresponden al espectro de absorción. En el caso de β -Caroteno, las características de las fotocorrientes obtenidas por los autores citados²⁸ pueden ser resumidas del siguiente modo :

(a) .- En las medidas de fotoconducción en celdas del tipo "sandwich" el proceso no ocurre en la región de longitudes de onda por debajo de los 400 nm cuando el electrodo que se encuentra bajo irradiación es polarizado negativamente. Por otra parte, la fotoconducción aumenta abruptamente cuando el electrodo irradiado se encuentra bajo polarización positiva.

(b) .- Existen bandas de fotoconductividad entre los 600 y 800 nm, independientemente del tipo de celda (sandwich o superficial) y de la polaridad eléctrica del electrodo irradiado.

Estos resultados experimentales permitieron a los autores proponer que el espectro de fotoconductividad en celdas del tipo "sandwich" en la región de longitudes de onda cortas, es debida a la

fotoinyección de huecos desde el electrodo metálico y que estos son los portadores de carga mayoritarios en β -Caroteno vitrificado, por lo que éste puede considerarse como un semiconductor del tipo p. Un diagrama esquemático del proceso puede observarse en la figura 4.

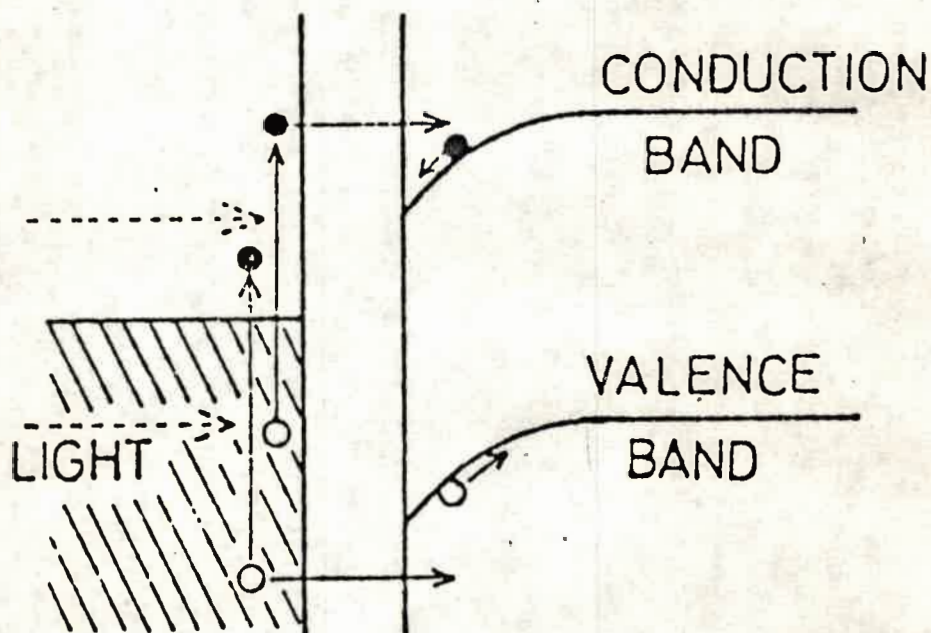


Figura 4 : Diagrama esquemático del proceso de fotconductividad del β -Caroteno (tomado de ref. 28)

Por otra parte, el estudio de las fotocorrientes producidas en función de la intensidad de la luz muestra un comportamiento lineal, lo que permite proponer a los autores que el proceso de fotoconducción es monofotónico. Por el contrario, no se pudo establecer el origen de la banda de fotconductividad a longitud de onda larga y solamente se estableció que este fenómeno es una característica intrínseca de los carotenoides.

Por otra parte, Diarra y col.²⁹ llevaron a cabo estudios fotovoltaicos en celdas del tipo "sandwich" conteniendo multicapas formadas por mezclas de clorofila a (Chla) y el carotenoide cantanxantina (Canta). Estas multicapas fueron formadas por monocapas depositadas por la técnica de Langmuir-Blodgett³⁰ sobre electrodos semitransparentes de aluminio y plata.

En este trabajo es destacable el hecho de que no se observan fotocorrientes o fotovoltajes cuando el carotenoide se encuentra en contacto con los electrodos metálicos. Por ejemplo, en celdas formadas de la siguiente manera : Al/Canta/Chla/Ag. Sin embargo, en las celdas Al/Chla/Ag la Clorofila a se comporta como un semiconductor del tipo p y forma un contacto óhmico³¹ con plata, pero rectificante³¹ con aluminio, que es responsable del proceso de separación de cargas del par hueco-electron formado por irradiación de longitud de onda adecuada. Por lo tanto, para explicar el hecho experimental de la ausencia de fotoefectos en el primer tipo de celda mencionada es necesario analizar la naturaleza del contacto Al/Canta.

Los anteriores estudios de fotoconducción de carotenoides demostraron que los huecos son los portadores mayoritarios de cargas, es decir que se comportan como semiconductores del tipo p. Para que estos formen un contacto rectificante con un metal es preciso que la función trabajo electrón (Φ_M) del metal sea menor que la función trabajo electrón del semiconductor (Φ_{SC}), es decir que en un contacto rectificante entre aluminio y cantanxantina se debe satisfacer que : $\Phi_{Al} < \Phi_{SC}$. La función trabajo para aluminio es $\Phi_{Al} = 4.25 \text{ eV}$ ³², pero no se conoce la función trabajo para cantanxantina, por lo que fue

difícil para los autores establecer la naturaleza de la unión aluminio-cantaxantina. Por otra parte, si se tiene en cuenta que Hoshino y Tateshi²⁸ establecieron la existencia de un contacto rectificante entre β -Caroteno y oro, y dada la similitud estructural de β -Caroteno con cantaxantina, podría esperarse que este último compuesto forme un contacto rectificante con oro, y en general con cualquier metal que posea una función trabajo electrón menor que aquel. Dado que $\Phi_{Au} = 5.1$ eV, entonces $\Phi_{Al} < \Phi_{Au}$, luego cantaxantina debería formar un contacto rectificante con aluminio y proveer de este modo la zona de caída de potencial necesaria para producir fotocorrientes. Por lo tanto, no es la ausencia de contacto rectificante la responsable de que la inexistencia de fotocorrientes en celdas del tipo sandwich que poseen el carotenoide en contacto directo con el metal. Los autores dieron para este hecho dos posibles explicaciones :

a) La presencia de dos barreras opuestas. Es decir que, si existe un contacto rectificante entre aluminio y cantaxantina, se debe analizar la naturaleza de la unión Canta/Chla. Teniendo en cuenta que Chla forma un contacto óhmico con oro y con plata, por lo que $\Phi_{Chla} < \Phi_{Al,Au}$, cantaxantina debería formar también un contacto rectificante con clorofila a. La presencia de estas dos barreras opuestas puede contribuir a que no existan fotocorrientes detectables.

b) Heterogeneidad de las monocapas de cantaxantina. Los autores²⁹ informan la imposibilidad de formar más de 12 monocapas homogéneas del carotenoide. Por lo tanto, es posible que ciertas faltas de uniformidad produzcan un contacto muy débil o nulo entre cantaxantina y aluminio, y que esto evite la producción de

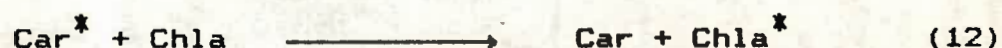
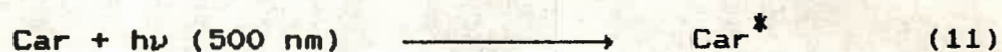
fotocorrientes.

Por otra parte las celdas formadas de la siguiente manera: Al/Chla-Mezcla de Chla y Canta-Chla/Au demostraron ser eficientes en la producción de fotocorrientes y fotopotenciales. En estas celdas el espectro de fotocorrientes, es decir la variación de la intensidad de fotocorriente con la longitud de onda de irradiación, coincide con el espectro de absorción de la celda. Esto sugiere que la luz absorbida produce un excitón, que luego se disocia para formar los portadores de carga que son separados por el campo eléctrico presente en la zona de caída de potencial de la interface metal-semiconductor. Sin embargo, la presencia de fotocorrientes en la zona del espectro donde absorbe el carotenoide y no lo hace la clorofila ($\cong 500$ nm), indica que se produciría transferencia de energía desde la cantanxantina a la clorofila a.

Según Diarra y col.²⁹ el carotenoide por si mismo no genera fotocorrientes, y la chla produce fotocorrientes despreciables o nulas en la zona de 500 nm. Por lo tanto, la aparición de fotoefectos en esta región con celdas del tipo "mezcla", indica que la cantanxantina probablemente actúe como un sensibilizador. Este tipo de fenómeno ha sido observado en varios tipos de semiconductores inorgánicos. En efecto, con el uso de colorantes orgánicos la capacidad fotoeléctrica del semiconductor se extiende a longitudes de onda donde absorbe el colorante³³. Este fenómeno, denominado sensibilización espectral, se produce por medio de dos mecanismos : transferencia de electrones y transferencia de energía. Según el mecanismo de transferencia de electrones, el colorante excitado inyecta o transfiere un electrón a la banda de conducción, como ocurre

con varios semiconductores del tipo n y los colorantes derivados de merocianinas y porfirinas.³⁴ La energética de este proceso requiere que el nivel excitado del colorante sea superior al nivel de la banda de conducción del semiconductor, mientras que este requisito no es necesario en el mecanismo de transferencia de energía, donde solamente se debe cumplir que la energía del estado excitado del colorante sea mayor que la diferencia de energía entre las bandas del semiconductor.

Para proponer un mecanismo operativo los autores consideraron los estudios previos sobre transferencia de la energía entre carotenoides y porfirinas, remarcando el hecho de la existencia de bandas absorción del caroteno en el espectro de excitación de la clorofila³⁴, lo que sugiere el siguiente mecanismo :



donde Car simboliza a un carotenoide.

Por lo tanto, se propone a la transferencia de la energía como el proceso que ocurre cuando se observan fotocorrientes en la zona de absorción del carotenoide cantanxantina, en las celdas del tipo "sandwich" anteriormente descriptas.

Diarra y col.³⁵ posteriormente informan los estudios de las características de la capacitancia de las celdas del tipo Al/Chla-Mezcla de Chla y Canta-Chla/Au. En dicho trabajo, concluyeron que existe una capa de caída³¹ de las bandas de energía del semiconductor en la unión Al/Chla y que la barrera de energía de Schottky³⁶ presente en la interfase se debe principalmente a portadores

de carga de baja movilidad, ya que estos no responden a la variación de voltajes aplicados de frecuencia alta, lo que implica una capacitancia geométrica independiente del voltaje, en la que los pigmentos existentes entre las paredes de metal se comportan como un dieléctrico. Por lo tanto se emplearon variaciones de frecuencia baja para establecer los parámetros característicos de la barrera de Schottky, o sea: la diferencia del potencial interno, el espesor de la capa y la densidad de carga de la barrera.

Finalmente Gruszecki y col³⁷ estudiaron la generación de fotocorrientes de depositos de zeaxantina (β , β -Caroteno, 3,3'-diol) sobre electrodos de platino en medio acuoso, llegando a la conclusión que la interfase activa es la metal-pigmento, en donde se produce un estado de separación de cargas fotoasistido.

1.5 Referencias Capítulo 1

- 1.- Devens Gust and Thomas A. Moore . Photosynthetic Model Systems. in Topics in Current Chemistry. Vol 159. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1991) p. 104.
- 2.- J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Hiber and M. Michel, Nature 318 (1985) 618
- 3.-H. Arata and W.W. Parson, Biochim. Biophys. Acta 638 (1981)201
- 4.- "Biochemistry" (third ed.) by Lubert Stryer. Edited by W.H. Freeman and Co. 1991. New York
- 5.- N. W. Woodbury, M. Becker, D. Middendorf, and W.W. Parson. Biochemistry 24 (1985) 7516
- 6.- Y. Won and R.A. Friesner. Biochim. Biophys. Acta 935 (1988) 9.
- 7.- C.C. Schenk, B. Diner, P. Mathis and K.Sato, Biochem. and Biophys. Acta. 680 (1982) 216.
- 8.- P. Mathis and A. W. Rutherford. Biochim. Biophys Acta. 767 (1984) 217.
- 9.- M. Wasielewski. Chem. Rev. 92 (1992) 435.
- 10.- D. Gust and T. Moore "Mimicking photosynthetic electron and energy transfer". in Advances in Photochemistry, Volume 16 (1991). Edited by D. Volman G. Hammond and D. Neckers. y referencias citadas.
- 11.- R. Memming. "Photoelectrochemical Solar Energy Conversion" in Topics in Current Chemistry. vol 43 (1988) pg. 79

- 12.- T.A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J. C. Mialoq, C. Chachaty, R. V. Bensansson, E.J. Land, D. Diozi, P.A. Liddell, G.A. Nemeth and A.L. Moore. Nature (London) 307(1984)630
- 13.- P. Seta, E. Bienueve, A.L. Moore, P. Mathis, R.V. Bensansson, P.A. Liddell, P.J. Pesiki, A. Joy, T.A. Moore and D.Gust Nature (london) 316 (1985) 653-655.
- 14.- a).-R. Takahashi, Rev. Polarogr. 9 (1961) 347.
b).- R. Takahashi and I. Tachi, Agr. Biol. Chem. 26 (1962) 771.
- 15.- V.G. Mairanovsky, A.A. Engovatov, N.T. Ioffe and G.I. Samokhvalov, J. Electroanal. Chem. 66 (1975) 123.
- 16.- S. M. Park, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) (2) 216.
- 17.- J.L. Grant, V.J. Kramer, R. Ding, and L.D. Kispert. J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 2151.
- 18.- a).- N.T. Ioffee, A.A. Engovatov, V.G. Mairanovsky, Zh. Obshch. Khim. 46 (1976) 1638.
b).- R.N. Adams, Acc. Chem. Res. 2 (1969) 175.
c).- T.S. Sorenson, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5057.
- 19 -M. Khaled, A. Hadjipetrou, and L.D. Kispert. J. Phys. Chem. 95 (1991) 2438.
- 20.- M. Khaled, A. Hadjipetrou, L.D. Kispert, R.D. Allendoerfer. J. Phys. Chem. 95 (1991), 2438
- 21.- A.G. Chinoweth and W.G. Schneider, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1021
- 22.- B. Rosemberg, J. Chem. Phys., 31 (1959) 238
- 23.- H. Hashimoto, Y. Koyama, Y. Hirata, and N. Mataga. J. Phys. Chem. 95 (1991) 3072.
- 24.- R. Memming. "Processes at Semiconductor Electrodes" in Advances in Current Chemistry. A.J. Bard edition. 9 (1987) 529

- 25.- R.J. Cherry., *Quart. Rev.*, 22 (1968) 160.
- 26.- T.N. Misra, B. Rosemberg, and R. Switzer. *J. Chim. Phys.*, 48 (1968) 2096.
- 27.- R.J. Cherry and D. Chapman , *Mol. Crystals*, 3 (1967) 251.
- 28.- Y. Hoshino and K. Tateishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 46 (1979) 72.
- 29.- A. Diarra, S. Hotchandani, J-J. Max and R. M. Leblanc. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 82 (1986) 2217.
- 30.- M. Pincus, S. Winderich and I. Miller, *Biochim. and Biophys. Acta.* 311 (1973) 317
- 31.- A. J. Bard, R. Memming and B. Miller. *Pure and Appl. Chem.* 63 (1991) 569.
- 32.- *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. R.C. Weast (CRC Press inc. Boca Raton, Florida 66th edn. 1985) pg. E-86-87.
- 33.- a) B.D. Regan and M. Grätzel. *Nature* 353 (1991) 737
b) H. Gerischer and F. Willig. "Reaction of Excited Dye Molecules at Electrodes". in *Topics in Current Chemistry.* 61 (1976) 31.
- 34.- V. A. Sineshchekov, F.F. Litvin and M. Das. *Photochem. Photobiol.* 15 (1972) 87
- 35.- A. Diarra, S. Hotchandani, H. Kassi and R. M. Leblanc. *App. Surface Science* 448 (1991) 567.
- 36.- A. J. Bard, R. Memming, and B. Miller. *Pure & Appl. Chem.* 63 (1991) 569.
- 37.- W. I. Gruszecki, D. Szumczuk and A. Smal. *Biochemistry and Bioenergetics.* 29 (1993) 357

Capítulo 2. Fundamentos teóricos.

En este capítulo se describen en forma resumida los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo.

2.1.- Procesos de electrodo.

En la interfase entre un electrodo y una solución electrolítica ocurren dos tipos de procesos fisicoquímicos cuando se aplica una diferencia de potencial externa¹: uno de ellos es la transferencia de electrones a través de la interfase metal-solución, que causa la oxidación o reducción de alguna de la especies que componen la solución. Estos procesos son llamados faradaicos, ya que están gobernados por la ley de Faraday, que establece que la extensión de la modificación química causada por el flujo de una corriente eléctrica es proporcional a la cantidad de carga eléctrica.

En cambio, existen otros procesos cuando la interfase electrodo solución tiene un rango de potenciales aplicados en el que no ocurre reacción de transferencia neta de cargas, debido a condiciones termodinámicas y/o cinéticas desfavorables. Esos procesos, tales como la absorción y/o desorción de especies, solventes, etc., cambian la estructura de la interfase electrodo- solución a medida que cambia el potencial de electrodo, o la composición de la solución. Estos procesos no faradaicos, que ocurren sin transferencia de cargas a través de la interfase están asociadas a corrientes capacitivas transitorias.

Cuando ocurre una reacción de transferencia de cargas en estas interfaces heterogéneas pueden presentarse simultáneamente ambos procesos, faradaicos y no faradaicos. En general, los primeros son los de mayor interés en estudios electroquímicos, pero los efectos de los procesos no faradaicos deben tenerse en cuenta en el análisis de los datos electroquímicos, si se desea obtener la información correcta acerca de la transferencia de cargas y las reacciones asociadas.

2.2.- Potenciales y Termodinámica de celdas.²

2.2.1.- Reversibilidad en procesos electroquímicos.

Dado que en electroquímica se utilizan asiduamente los adjetivos "reversible" o "irreversible" para referirse a la característica de algún proceso de electrodo, y que su interpretación puede causar ambigüedad en quienes no se hallen familiarizados con el lenguaje usado en electroquímica, se dá a continuación una síntesis breve sobre aspectos formales de la reversibilidad :

a) Reversibilidad química.

Si se supone el proceso de reducción en la superficie de un electrodo :



y cuando se produce un flujo de electrones inverso al descrito el fenómeno que ocurre es exactamente el opuesto al anterior



el proceso de electrodo es químicamente reversible.

b) Reversibilidad Termodinámica.

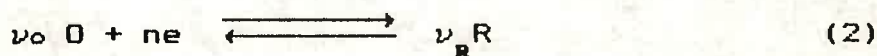
Un proceso es reversible termodinámicamente cuando un cambio infinitesimal en su fuerza directriz hace que el proceso progrese en esa dirección. Un cambio reversible entre dos estados requiere que éstos estén conectados por una serie continua de estados de equilibrio, y para atravesarlos se debe emplear un intervalo de tiempo infinita. Es de notar que si un proceso electroquímico es reversible químicamente, puede o no serlo termodinámicamente, mientras que un proceso irreversible químicamente no puede ser reversible en sentido termodinámico.

c) Reversibilidad práctica.

Dado que los procesos reales ocurren a velocidades finitas, éstos no pueden ser descriptos como reversibles en el sentido estricto de la termodinámica. Sin embargo, los procesos electroquímicos pueden ocurrir con suficiente rapidez de manera que las ecuaciones termodinámicas puedan ser aplicadas con bastante exactitud; bajo esas circunstancias dichos procesos son llamados "reversibles" en un sentido práctico. Estos procesos cumplen con la ecuación de Nernst o alguna forma derivada de ella:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a(O)]^{\nu_O}}{[a(R)]^{\nu_R}} \quad (1)$$

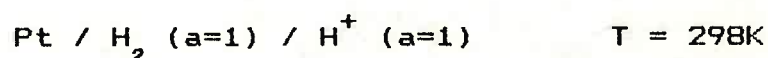
donde $a(O)$ es la actividad de la forma oxidada y $a(R)$ de la forma reducida de la cupla :



mientras ν representa los coeficientes estequiométricos.

2.2.2.- Semirreacciones y potenciales redox.

Para establecer el potencial eléctrico absoluto de una fase se debe, por definición, evaluar el trabajo requerido para traer una carga de prueba positiva y de masa nula desde el infinito al interior de la fase. Sin embargo en electroquímica es de mayor utilidad la diferencia de potencial entre dos fases (electrodo-solución) y no el potencial de una fase aislada. Desafortunadamente no se puede evaluar experimentalmente la diferencia de potencial de una interfase electrodo-solución, ya que solo es medible la diferencia de potencial entre dos conductores electrónicos. Por lo tanto se deben referir los potenciales de electrodo y la fuerza electromotriz (FEM) de las semirreacciones a un electrodo de referencia patrón, el que trabaja con una semirreacción en condiciones normalizadas.



Este es el Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) y todos los potenciales electroquímicos y las FEM de reducción se tabulan con respecto a él, cuyo potencial absoluto se define como cero.

2.2.3.- Potenciales formales y electrodos de referencia.

Dado que es difícil trabajar con actividades, en la evaluación de los potenciales de celdas electroquímicas, es útil definir a E^0 como el potencial formal de media celda : es el potencial medido experimentalmente cuando las especies O y R (ec. 2) se hallan en concentraciones unitarias y las de otras sustancias componentes del

medio debidamente especificadas.

Por razones prácticas se utilizan normalmente como electrodos de referencia interfases cuasi-idealmente no polarizables¹ diferentes del electrodo normal de hidrógeno. Por ejemplo, el electrodo de calomel saturado (ECS), que se representa por³ :



Este es el electrodo de referencia utilizado en este trabajo

2.3 -Cinética de reacciones de electrodo.

La velocidad con que ocurre una reacción electroquímica es directamente proporcional a la corriente que circula por el circuito externo, ya que por la ley de Faraday

$$Q = n F N$$

donde Q es la carga eléctrica, n el número de electrones que se intercambia por mol electrolizado, F es la constante de Faraday (carga de un mol de electrones) y N es el número de moles electrolizados. Tomando la derivada de ambos miembros con respecto al tiempo se tiene que :

$$\frac{dQ}{dt} = i = n F \frac{dN}{dt}$$

donde i es la corriente eléctrica y $\frac{dN}{dt}$ (moles por segundo) es la velocidad (v) con que ocurre el proceso electroquímico.

2.3.1.-Variables experimentales en celdas electroquímicas.

La investigación del comportamiento electroquímico de un sistema consiste, como en cualquier otro estudio fisicoquímico, en mantener constantes un número de variables y observar como las otras (usualmente corriente, potencial o concentración) varían con el cambio controlado de alguna. Los parámetros que definen un sistema electroquímico se dan a continuación :

.- Variables de Solución :

Concentración de especies electroactivas.

Concentración de otras especies (electrólito soporte, pH, etc.)

Solvente.

Gases

.- Variables de electrodo :

Material

Area superficial

Geometría

Condición de superficie

Concentraciones superficiales

Adsorción

.- Variables de transferencia de masa :

Modo (difusión, convección, migración)

.- Variables eléctricas :

Potencial (E)

Corriente eléctrica (i)

Carga (Q)

.- Variables externas :

Temperatura (T)

Presión (P)

tiempo (t)

Por lo tanto se puede analizar un experimento electroquímico en términos de como una variable responde (por ejemplo la corriente en función del tiempo) a una perturbación aplicada (por ejemplo un salto de potencial). De esta manera se obtiene información (termodinámica, analítica, cinética, etc.) acerca del sistema químico en observación.

2.3.2.- Factores que afectan la velocidad de una reacción de electrodo

Considerando la reacción de electrodo de la ecuación 2, existe una serie de pasos que causan que la velocidad del proceso global, y en consecuencia la corriente eléctrica, este gobernado por la velocidad de etapas tales como⁴ :

- (1) Procesos de transporte de materia entre el seno de la solución y la superficie del electrodo y viceversa.
- (2) Reacción de transferencia de cargas heterogénea.
- (3) Procesos de adsorción-desorción, formación de películas, reacciones químicas homogéneas, etc.

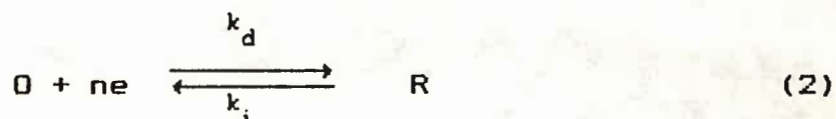
Cualquiera de estas tres etapas puede controlar la velocidad del proceso global de electrodo. Si la velocidad está determinada por la transferencia de materia entre el seno de la solución y el electrodo, el proceso es del tipo difusional. Asimismo, si la etapa determinante de la velocidad de reacción global es la transferencia de cargas

heterogénea, se dice que el proceso tiene control activado.

2.3.3.- Cinética del control activado.

Cuando la velocidad de transferencia de cargas heterogénea es lenta con respecto a la transferencia de material electroactivo entre el seno de la solución y la interfase electrodo-solución, la relación entre la velocidad (o corriente) y el potencial aplicado al electrodo puede derivarse⁵ en forma resumida de la siguiente manera :

Considerando un proceso electroquímico simple :



donde k_d y k_i representan las constantes de velocidad de los procesos directo e inverso respectivamente.

Las velocidades de reacción (V) dependerán de las concentraciones (C) sobre el electrodo (distancia $x=0$) a un dado tiempo (t)

$$V_d = k_d C_o (0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (3)$$

$$V_i = k_i C_R (0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (4)$$

donde i_c e i_a representan las corrientes catódicas y anódicas respectivamente, F es la constante de Faraday y A es el área del electrodo

La diferencia entre ambas velocidades es la velocidad neta V_t :

$$V_t = V_d - V_i = k_d C_o (0, t) - k_i C_R (0, t) = \frac{i}{nFA} \quad (5)$$

donde

$$k_d = k^{\circ} \exp [-\alpha n (F/RT) (E-E^{\circ'})] \quad (6)$$

$$k_i = k^{\circ} \exp [(1-\alpha) n (F/RT) (E-E^{\circ'})] \quad (7)$$

En la que k° es la constante de velocidad al potencial formal $E^{\circ'}$, α es la fracción de cambio de energía libre de activación debido al potencial aplicado (E) que favorece la reacción catódica.

En ausencia de efectos de transferencia de masa, las concentraciones de las formas oxidada y reducida de la cupla en la superficie del electrodo son iguales a las del seno de la solución. Llamando η (sobrepotencial) a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corriente cero (potencial de equilibrio), se obtiene la siguiente expresión para la relación corriente sobrepotencial :

$$i = i_0 [\exp (-\alpha n F/RT \eta) - \exp ((1-\alpha) n F/RT \eta)] \quad (8)$$

En donde

$$i_0 = n F A k^{\circ} C_O^{*(1-\alpha)} C_R^* \alpha \quad (9)$$

i_0 es la corriente de intercambio, C_R^* y C_O^* , las concentraciones de R y O en el seno de la solución.

Esta ecuación es conocida como ecuación de Butler-Volmer, con la que comunmente son analizados dos casos límites. Uno a sobrepotenciales bajos, donde el comportamiento de la corriente es lineal con el potencial⁵ (ecuación 10)

$$i = i_0 (-n F/RT \eta) \quad (10)$$

Otro a sobrepotenciales altos donde uno de los términos exponenciales

puede ser despreciado frente al otro, reagrupando la ecuación 8 se obtiene :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (11)$$

La relación anterior fue propuesta primariamente por Tafel en forma empírica, por lo que lleva su nombre.

2.3.4.- Cinética de control difusional

La cinética del proceso global de electrodo puede estar gobernada por la velocidad de transporte de material electroactivo a la superficie del mismo, siendo rápida la etapa de transferencia de carga. En tal caso, se dice que la cinética electroquímica es de control difusional. Dado que en este tipo de procesos el sistema obedece las relaciones termodinámicas, se los conoce como sistemas reversibles o nerstianos, debido a que en todo momento se cumple la ley de Nersnt (ecuación 1) o una forma derivada de ella.

Al intercambio de sustancia electroactiva desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo (y viceversa), contribuyen procesos difusionales, migratorios y convectivos⁶. La contribución de cada uno de ellos al flujo total de sustancia está descripto por la ecuación de Nernst-Planck, que en una dimensión es :

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} - \frac{Z_i F}{RT} D_i C_i(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C_i(x,t) v(x,t) \quad (12)$$

donde el primer termino de la derecha es la parte difusional, el segundo es el migratorio, y el último la parte convectiva del flujo

total $J_i(x,t)$ que será entonces el flujo de la especie i en la dirección x y tiempo t . D_i es su coeficiente de difusión, $C_i(x,t)$ la concentración de la especie a una distancia x de la superficie del electrodo y a un tiempo t de electrólisis, Z_i la carga de la especie i , $\partial\phi(x,t)/\partial x$ es el gradiente de potencial eléctrico y $v(x,t)$ la velocidad con que un elemento de volumen se mueve a lo largo del eje x . En la bibliografía⁷⁻⁸ se describen trabajos detallados respecto al transporte de materia en sistemas electroquímicos. En general, éstos son diseñados de manera tal de eliminar algunos términos de la ecuación (12), con lo que se logra simplificar la solución de la misma.

A fin de eliminar el término migratorio (segundo en la ecuación 12) se agrega a la solución un exceso de electrólito soporte con lo que el número de transporte del mismo se aproxima a la unidad y por lo tanto es el principal responsable de las corrientes migratorias.

Si la solución se mantiene sin agitar ($v=0$) y no hay gradientes grandes de concentración en el fluido, la contribución del tercer término de la ecuación 12 también será despreciable. Por lo tanto, en las condiciones mencionadas :

$$J_i(x,t) \cong -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \quad (13)$$

Esta ecuación es la primera ley de Fick a partir de la que se puede deducir la segunda ley de Fick⁵:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (14)$$

Esta es una ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden. Por lo general, las soluciones de este tipo de ecuaciones no presentan una relación funcional única y para conseguirla se deben establecer condiciones iniciales y de contorno (que son específicas de cada técnica electroquímica). La solución de la ecuación 14 dará la dependencia funcional de la concentración de la especie electroactiva con la distancia al electrodo y el tiempo de electrólisis. El conocimiento de ésta relación funcional es de importancia fundamental, ya que la corriente eléctrica que circula por el sistema electroquímico bajo análisis está relacionada con el flujo de sustancia electroactiva mediante la siguiente ecuación :

$$-j_i(0,t) = \frac{i(t)}{n F A} \quad (15)$$

Tal como se mencionó anteriormente, las distintas técnicas electroquímicas determinan las condiciones de contorno necesarias para la solución de la ecuación 14, generando de este modo las ecuaciones que relacionan las distintas variables del sistema cuando este es perturbado por un tipo de señal determinado. Usualmente estas son una función de potencial controlado (técnicas potenciostáticas o potenciodinámicas) o una función constante de corriente (técnicas galvanostáticas). En lo que sigue del presente capítulo se dará un desarrollo resumido de las distintas técnicas potenciostáticas y potenciodinámicas utilizadas durante el desarrollo experimental de éste trabajo.

Dentro de las técnicas que requieren un control del potencial del electrodo de trabajo se pueden analizar dos tipos de fundamental importancia :

a.- Aquellas que hacen uso de electrodos de área pequeña , tal que la relación área de electrodo/volumen de electrólisis es baja. En estas el transporte de sustancia electroactiva se debe solamente a procesos difusionales (por ej. voltametría de barrido lineal y cíclico de potencial, voltametría de muestreo de corriente, cronoamperometría, etc.). En estas técnicas no cambia la composición de la solución bajo estudio.

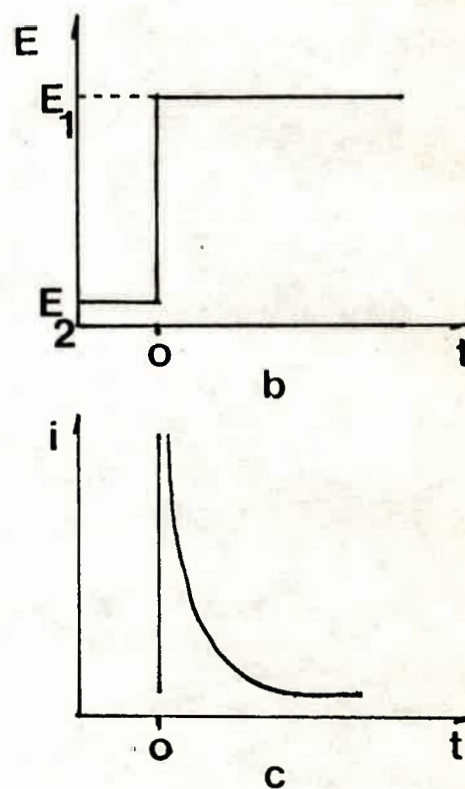
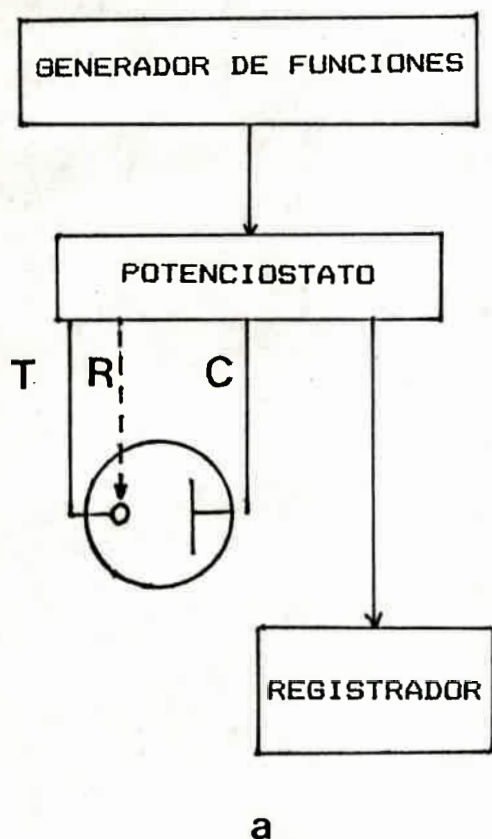
b.- Aquellas en que se usan electrodos de trabajo de gran área (la relación área de electrodo/volumen de electrólisis es grande) y en las que el transporte de sustancia puede modificarse por convección (por ejemplo electrólisis a potencial controlado). En estas técnicas generalmente cambia la composición de la solución durante el experimento).

Técnicas Potenciostáticas.

2.3.4.1.- Cronoamperometria.

Principios Básicos.

En la Figura 1 (a) se muestra el circuito básico en bloques usado en esta técnica. También se incluye el tipo de perturbación impuesta al electrodo de trabajo (Fig. 1b) y la respuesta en corriente típica del sistema electroquímico (Fig. 1c)



T = electrodo de trabajo
 R = electrodo de referencia
 C = electrodo auxiliar o contra electrodo

Figura 1: Técnica de cronoamperometría. a) Circuito ; b) Perturbación potenciales; c) Respuesta en corriente de la perturbación b).

La técnica consiste en llevar instantáneamente el potencial del electrodo de trabajo desde un valor E_1 , en el que no ocurren procesos faradaicos, hasta un valor E_2 (Fig. 1b) con el que el sistema bajo estudio alcanza su corriente límite difusional, es decir a un valor de

potencial donde la concentración sobre la superficie del electrodo de la especie que se está oxidando o reduciendo es nula, y por lo tanto el gradiente de concentración es máximo. El generador de funciones es el instrumento encargado de realizar el salto de potencial y esta señal se transmite al potenciostato, que cumple la función de establecer en el electrodo de trabajo el valor de potencial con respecto a un electrodo de referencia. Para realizar esto, por el sistema circulará la corriente necesaria entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar o contra electrodo.

La respuesta en corriente del sistema electroquímico a la perturbación de potencial impuesta se registra en función del tiempo mediante un osciloscopio o registrador adecuado y son del tipo de la de la Fig. 1c

Solución de la ecuación difusional al potencial de corriente límite.

Dado que, en los sistemas controlados por difusión, la corriente esta determinada por la concentración instantánea de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, es necesario conocer la dependencia funcional de la concentración con la distancia desde el electrodo y el tiempo de electrólisis; esto se obtiene mediante la resolución de las ecuaciones difusionales, bajo ciertas condiciones iniciales y de contorno. Para el sistema reversible simple $R \rightleftharpoons O + ne$ bajo control difusional, con la especie oxidada inicialmente ausente, las condiciones son :

I.- Condiciones iniciales: (t=0)

$$C_R(x,0) = C_R^* \quad \text{y} \quad C_O(x,0) = 0 \quad (16)$$

donde C_R la concentración de la especie electroactiva R en el seno de la solución.

II.- Condiciones de contorno: ($t > 0$)

$$\text{si } x = 0 \quad C_R(0, t) = 0 \quad (17)$$

$$\text{si } x \rightarrow \infty \quad C_R(x, t) = C_R^* \text{ y } C_o(x, t) = 0 \quad (18)$$

La resolución de la ecuación de difusión se realiza por medio de la aplicación del método de la transformada de Laplace⁹, que la convierte en una ecuación diferencial ordinaria, la que se resuelve en el espacio de Laplace con la utilización de las condiciones iniciales y de contorno. Luego de evaluar el flujo de material electroactivo y aplicar la antitransformada se obtiene la expresión de la corriente en el espacio real, la cual es conocida como la ecuación de Cottrell :

$$i(t) = \frac{n F A D_R^{1/2} C_R^*}{(\pi t)^{1/2}} \quad (19)$$

La validez de la ecuación 19 ha sido ampliamente corroborada, por lo tanto si se grafica $i(t)$ vs $t^{-1/2}$ se obtienen líneas rectas cuyas pendientes permiten determinar el coeficiente de difusión de la especie electroactiva si se conoce n . Las desviaciones de la linealidad de estos gráficos pueden indicar la existencia de una reacción química acoplada a la transferencia de cargas.

Sin embargo existen limitaciones instrumentales y del sistema electroquímico que impiden la utilidad de la misma en todo el intervalo de tiempo. A tiempos muy cortos se predicen corrientes

elevadas, pero debido a limitaciones en el instrumental de medida y a fenómenos capacitivos las corrientes experimentales no coinciden con lo predicho por la teoría. Por otra parte, a tiempos largos de electrólisis la ecuación de Cottrell predice corrientes muy bajas, pero a causa de los problemas convectivos que se originan dentro de la celda, generados por los gradientes de concentración, las corrientes reales son mayores que las esperadas, en consecuencia el intervalo de tiempo donde usualmente se cumple la ecuación 19 es aproximadamente entre 20 μ s y 200 segundos.

2.3.4.2.- Voltametría de barrido lineal y cíclico de potencial.

Principios Básicos.

Se dá el nombre general de voltametría, al estudio de las relaciones corriente potencial que pueden derivarse de la aplicación de un potencial controlado al electrodo de trabajo. Si dicho potencial es variado con el tiempo a una velocidad v (V/s) constante, la técnica se denomina cronoamperometría de barrido lineal de potencial o voltametría lineal.¹⁰

En la Figura 2a se muestra un diagrama de bloques del circuito usado en esta técnica electroanalítica, la perturbación impuesta al electrodo de trabajo (Figura 2b) y la respuesta en corriente típica (Figura 2c). La relación área de electrodo de trabajo/volumen de solución es pequeña, de manera que no se producen cambios apreciables en la composición del sistema bajo análisis durante el transcurso de la experiencia.

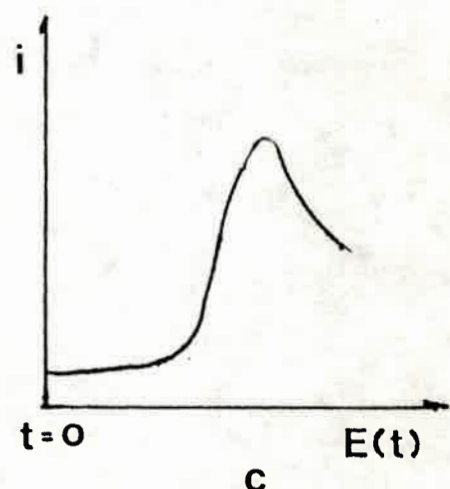
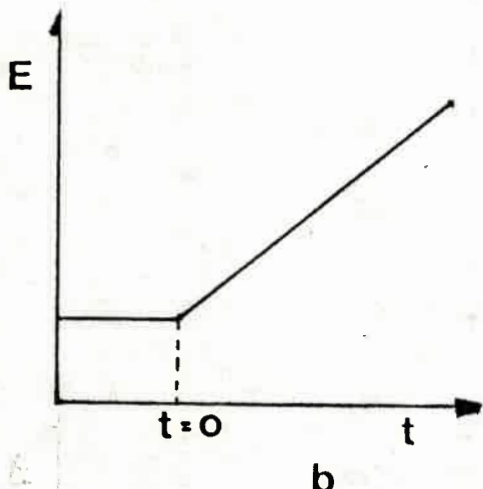
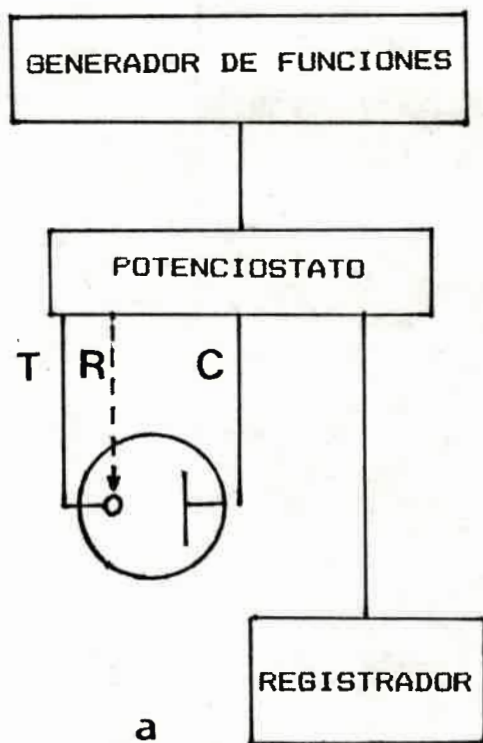


Figura 2 : Técnica de barrido de potencial. a) circuito; b) perturbación; c) respuesta en corriente

En forma cualitativa la forma de la onda puede explicarse de la siguiente forma :

Supongamos un sistema reversible simple con un potencial estandar E^0



A medida que el potencial del electrodo de trabajo se hace más positivo (comenzando desde un valor donde no se registra proceso faradaico), la concentración de la especie electroactiva R en la interfase comienza a disminuir, incrementandose el flujo de R hacia la superficie del electrodo y por lo tanto la corriente. Cuando el potencial del electrodo de trabajo es más positivo que E^0 , la concentración de R sobre la superficie del electrodo tiende a cero, y la difusión de la especie electroactiva alcanza su valor máximo y por lo tanto la corriente también es máxima. El flujo continuo de R hacia el electrodo hace que la concentración disminuya en la cercanías de éste, por lo que el gradiente de concentración se hace menor y la corriente comienza a decaer. Esto último justifica que el perfil de corriente potencial sea una onda que presenta un pico de corriente.

Por otra parte, si a un valor determinado de potencial E_λ (Figura 3a), posterior al pico, se invierte el sentido del barrido de potencial la técnica se denomina voltametría cíclica. La respuesta a este tipo de perturbación impuesta al electrodo de trabajo se muestra en la Figura 3b, para el caso de un sistema reversible simple como el dado por la ecuación 20.

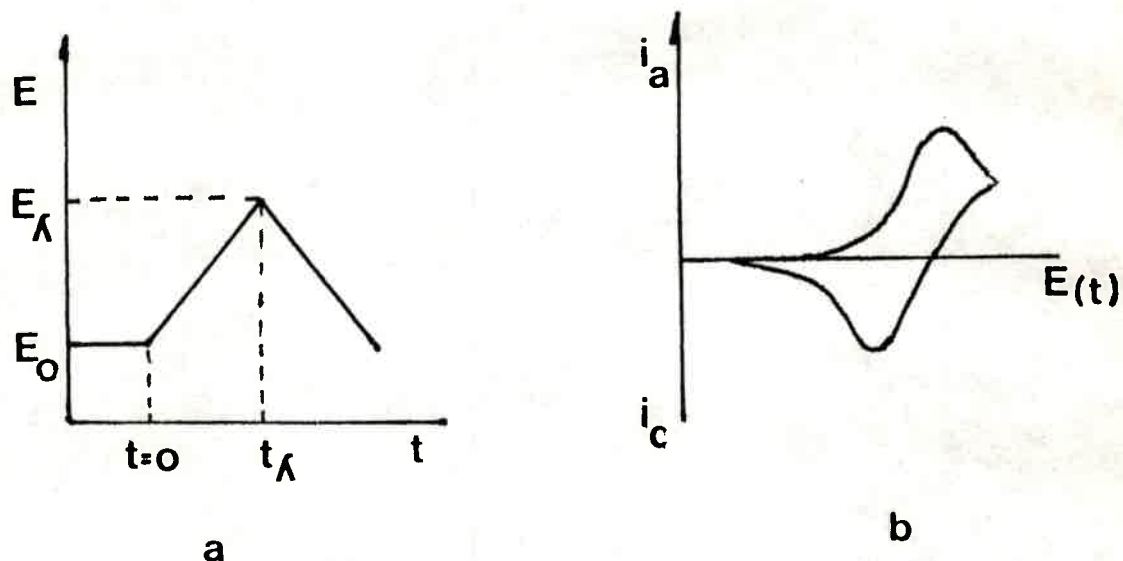


Figura 3: Voltametría cíclica. a) perturbación potenciostática; b) respuesta en corriente.

La existencia de la onda catódica se explica si se tiene en cuenta que al potencial E_{λ} existe un exceso de O sobre la superficie del electrodo, y que cuando el potencial disminuye, esta especie se reduce dando lugar a una corriente catódica.

Solución de las ecuaciones difusionales.

Las ecuaciones difusionales que describen el sistema son :

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (21)$$

Las condiciones iniciales ($t=0$) y de contorno ($t>0$) son:

$$t = 0 \quad C_R(x,0) = C_R^* \quad (22)$$

$$C_O(x,0) = 0$$

$$t > 0 \quad \text{si } x \longrightarrow \infty \quad C_R(x,t) = C_R^* \quad (23)$$

$$C_O(x,t) = 0$$

Por otra parte el balance de materia en la superficie del electrodo exige que :

$$D_R \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} + D_O \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (24)$$

La variación de potencial con el tiempo queda expresada por :

$$E(t) = E_i - vt \quad (25)$$

donde E_i es el potencial inicial y v es la velocidad de cambio de potencial (V/s)

Cuando la velocidad de transferencia de carga heterogénea es alta, se cumple la ecuación de Nernst sobre la superficie del electrodo:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \right] \quad (26)$$

Dada la dependencia temporal del potencial del electrodo de trabajo, no puede ser extraído de la integral de Laplace, por lo que

no es posible obtener una solución analítica del sistema de ecuaciones planteado. Por lo tanto, la resolución se obtiene con el uso de métodos numéricos.

La dependencia de la corriente con el potencial puede expresarse como¹¹ :

$$i = nFAC_R^* (\pi D_R)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (27)$$

donde $\chi(\sigma t)$ es una función adimensional del tiempo, definida como la ecuación integral :

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z)}{(\sigma t - z)^{1/2}} dz = \frac{1}{1 + \zeta \Theta S(\sigma t)} \quad (28)$$

En la que $\zeta = (D_R/D_O)^{1/2}$; $\Theta = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right)$; $S = \exp(-\sigma t)$ y $\sigma = (nF/RT)v$

La resolución numérica de la ecuación (28) dá como resultado tablas de la función corriente adimensional ($\chi(\sigma t)$) en función del potencial. A partir de estas tablas es posible reconstruir los voltogramas teóricos con el uso de los parámetros necesarios.

Para un sistema como el definido en la ecuación 20 la función $\chi(\sigma t)$ alcanza su valor máximo (a 25 °C) cuando $n(E - E_{1/2}) = -28.5$ mV, siendo E igual al potencial de pico (E_p) del voltagrama, y $E_{1/2}$ es el potencial de media onda.

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \quad (29)$$

El máximo de corriente (corriente de pico i_{p_a}) es :

$$i_{p_a} = 0.4463 nFAC_R^* D_R^{1/2} (nF/RT)^{1/2} v^{1/2} \quad (30)$$

por lo tanto para un pico reversible E_p es independiente de la velocidad de barrido e i_p es proporcional a $v^{1/2}$.

En el caso de la voltametría cíclica, la resolución de las ecuaciones difusionales utiliza las mismas condiciones iniciales y de contorno, salvo para $t > \lambda$ (λ es el tiempo en que se invierte el sentido del barrido de potencial)

Cuando el potencial de inversión del barrido potencial es de por lo menos 35 mV más positivo que el potencial de pico, se cumple que¹²:

$$i_{pc} / i_{pa} = 1 \quad (31)$$

El valor de ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) es un parámetro que permite el diagnóstico de un proceso reversible simple¹³.

$$\Delta E_p = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (32)$$

En sistemas mas complejos que el descrito en la ecuación 20, por ejemplo cuando se producen reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia de cargas, la respuesta electroquímica diferirá en mayor o menor medida respecto al sistema simple, dependiendo esta diferencia del mecanismo particular de que se trate. Dado su extensión es imposible detallar aquí todos los mecanismos posibles y su análisis, pero existe abundante bibliografía que puede ser consultada¹⁴. En voltametría de barrido lineal se puede tomar la variación de E_p en función del logaritmo de la velocidad de barrido¹³ como criterio de diagnóstico indicativo del tipo de mecanismo de reacción. Un criterio

muy valioso para detectar la presencia de reacciones químicas acopladas es la variación del cociente i_{pa}/i_{pc} en función de la velocidad de barrido¹³.

2.3.4.3.- Electrólisis a Potencial Controlado.

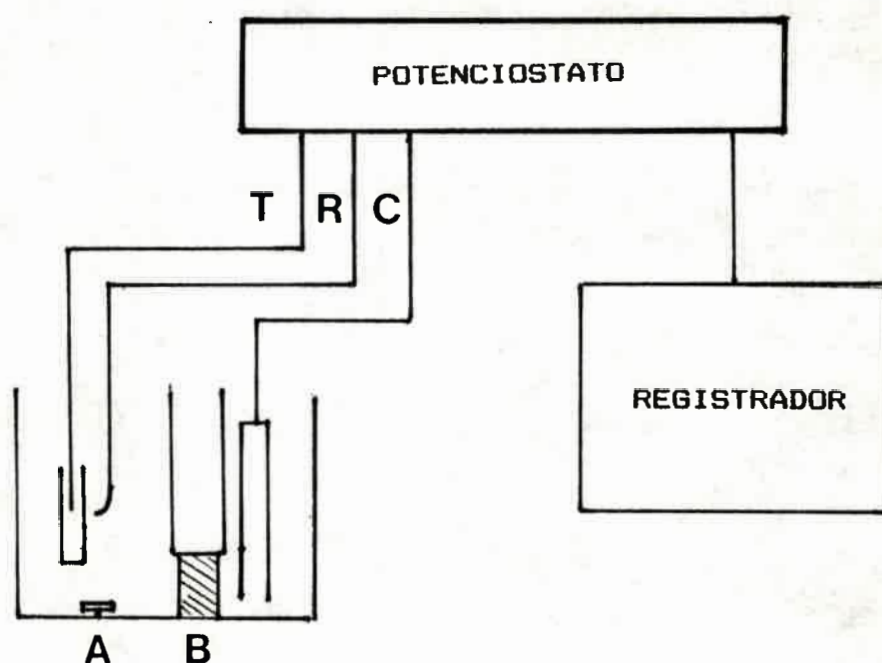
Principios Básicos.

El circuito utilizado en este tipo de técnica se muestra en la Figura 4a, junto al tipo de perturbación aplicada (Figura 4b y la respuesta típica en corriente (Figura 4c). El hecho fundamental es que dada la gran relación área de electrodo de trabajo/volumen de electrólisis, la composición del medio cambia a medida que transcurre el experimento. Esto último obliga a separar en la celda electroquímica el compartimiento del electrodo auxiliar, ya que los productos de electrolisis que aquí se generan pueden interferir en el proceso bajo estudio en el electrodo de trabajo. Los separadores que se utilizan normalmente son hechos de vidrio sinterizado, papel de filtro y membranas de intercambio iónico.

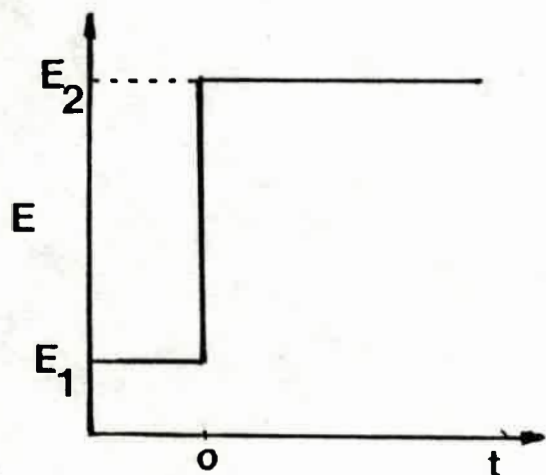
Por otra parte, como lo que se pretende es producir cambios apreciables en la composición del sistema en poco tiempo, se debe mantener una condición de transferencia de masa del seno de la solución hacia la superficie del electrodo que sea lo más eficiente posible, esto se logra mediante una adecuada agitación de la solución.

Esta técnica provee información acerca de la estequiometría de la reacción global, rendimiento faradaico¹⁵ y reacciones lentas acopladas al proceso principal¹⁶. Se puede obtener mayor información si durante el desarrollo de la electrolisis se realizan medidas a intervalos regulares con otras técnicas, como voltametría cíclica o espectroscopia

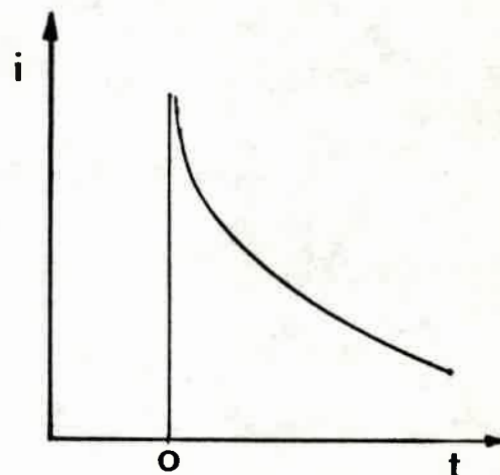
UV-visible, tal como se hizo en el desarrollo de este trabajo.



a



b



c

Figura 4: Electrólisis a potencial controlado. a) Circuito (A agitador; B tapón de fibra de vidrio); b) Perturbación; c) respuesta en corriente.

Solución de la ecuación difusional.

Si la solución es agitada eficientemente de modo que la capa de difusión se mantenga constante y se produzca una adecuada llegada de material electroactivo desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, y luego se ajusta el potencial a un valor de corriente límite del sistema electroquímico bajo análisis, el flujo de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, y por lo tanto la corriente eléctrica, estarán dado por:

$$J(t) = \frac{i(t)}{nFA} = m_R C_R^*(t) \quad (33)$$

donde $i(t)$ es la corriente límite al tiempo t y m_R es el coeficiente de transferencia de masa. Por otra parte, el flujo de material electroactivo hacia la superficie del electrodo se relaciona con la velocidad con que se consume por :

$$\frac{i(t)}{nF} = V \frac{dC_R(t)}{dt} \quad (34)$$

donde V es el volumen de electrólisis.

Igualando 33 y 34 se tiene :

$$\frac{dC_R(t)}{dt} = \left(\frac{m_R A}{V} \right) C_R^*(t) \quad (35)$$

usando la condición inicial $C_R^*(t) = C_R^*(0)$ a $t=0$, se obtiene la solución en corriente :

$$i(t) = i(0) \exp(-pt) \quad (36)$$

en donde $p = m_R A/V$; $i(0) = nFA m_R C_R^*$

Tomando logaritmos a la ecuación 36, se obtiene :

$$\ln i(t) = -pt + \ln i(0) \quad (37)$$

Por lo tanto, con un gráfico de $\ln i(t)$ en función de t se puede determinar p e $i(0)$. Con esto último es posible determinar n_{ap} , o sea el número aparente de electrones consumidos por molécula de reactivo, si se conoce el volumen de electrólisis y la concentración inicial del sustrato. Esto es de utilidad cuando existen reacciones homogéneas lentas acopladas al proceso simple de electrodo, y que pueden modificar la carga total.

2.4.- Procesos de electrodos de sustancias absorbidas

2.4.1.- Respuesta electroquímica en películas.

La respuesta electroquímica de electrodos modificados por películas electroactivas depende, entre otros factores, de la transferencia de cargas en la interfase película-electrodo base, del mecanismo de conducción de carga dentro de ésta, de la transferencia de carga en la interfase película-solución, y de las condiciones de contorno del mecanismo de conducción.

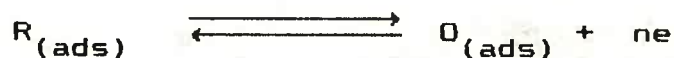
2.4.2.- Voltametría cíclica de películas¹⁷.

La electrólisis del material activo de una película en la que ocurre una reacción redox sigue la ley de Faraday, es decir que la carga Q es :

$$Q = nFC_o(t) A d \quad (38)$$

donde d es el espesor de la película y A es el área geométrica.

Si el sistema siguiente :



donde (ads) denota que tanto R como O permanecen adsorbidas, sigue la ecuación de Nernst (ec. 39)

$$\frac{C_o(t)}{C_R(t)} = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E^{\circ}) \right) = \Theta \quad (39)$$

si

$$C_o^* = C_o(t) + C_R(t) \quad (40)$$

por lo tanto $C_o(t) = C_o^* [1 - (1 + \Theta)^{-1}]$, la expresión de la corriente es¹⁸⁻¹⁹ :

$$i(t) = \frac{n^2 F^2 v A d C_o^*}{RT} \operatorname{sech}^2(\Theta) \quad (41)$$

donde la corriente máxima (corriente de pico, i_p) corresponde a :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v A d C_o^*}{4 RT} \quad (42)$$

y E_p (potencial de pico) = E° con una diferencia de potenciales a la mitad del pico ($i_p/2$) de :

$$\Delta E_{p1/2} = 3.53 RT/nF = 90.6/n \text{ mV (298K)} \quad (43)$$

Por lo tanto i_p es una función lineal con v , pero el E_p y la carga son independientes de la velocidad de barrido. En la Figura 5 se observa una gráfica de la corriente en función del potencial para una situación ideal, sin interacciones laterales entre las especies redox de la película.

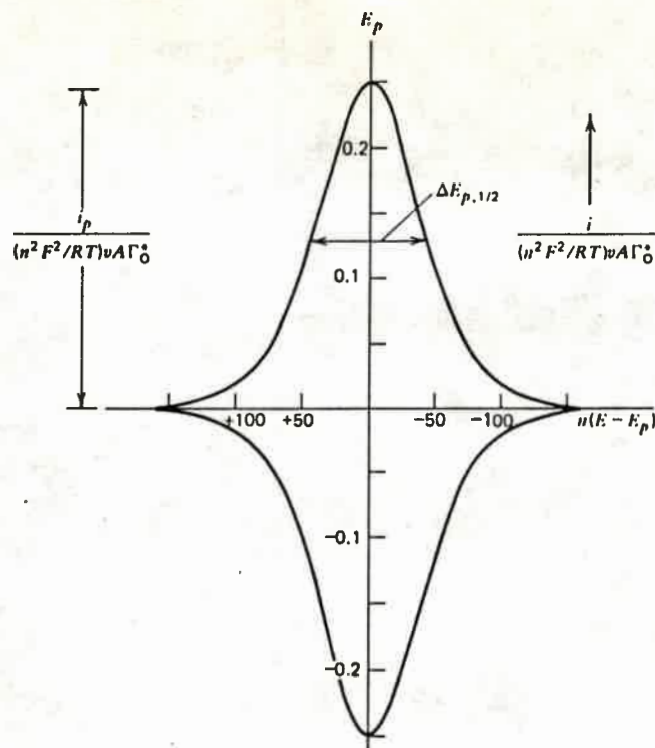


Figura 5: Voltmetría cíclica de una sustancia adsorbida (tomado de ref. 1)

2.4.3.- Efecto de las interacciones en la película :

Las respuestas de las películas pueden presentar desviaciones del comportamiento ideal, esto se reflejan en valores de $\Delta E_{p,1/2} \neq 3.53 RT/nF$. Estas desviaciones han sido atribuidas a interacciones entre los centros activos de la película. Si la interacción entre moléculas fuertemente adsorbidas sigue la isoterma de Frumkin, la corriente de pico puede ser expresada como sigue²⁰⁻²¹:

$$i_p = \frac{nF}{RT} v G \psi_p \quad (44)$$

donde

$$\psi_p = (4 - 2\nu G \Theta_T)^{-1}$$

G es la magnitud de la interacción; $\nu = n_o = n_R$ es el número de

moléculas de solvente desplazadas de la superficie del electrodo por cada centro activo, y θ_T es la fracción de la superficie del electrodo ocupada. El término $\nu G \theta_T$ es el término de interacción.

La magnitud de éste término puede ser calculada también del ancho de medio pico¹⁷, resolviendo numéricamente la ecuación (45):

$$n \Delta E_{p1/2} = (2RT/F) \{ \ln[(1+\beta)/(1-\beta)] - \nu G \theta_T / \beta \} \quad (45)$$

donde
$$\beta = (2 - \nu G \theta_T)^{1/2} / (4 - \nu G \theta_T)^{1/2} \quad (46)$$

Los voltagramas pueden ser simulados con este modelo utilizando la función corriente Ψ dada en la ecuación siguiente.¹⁷

$$\Psi = f(1-f) / [1 - 2\nu G \theta_T f(1-f)] \quad (47)$$

donde f es la fracción de material oxidado durante el ciclo voltamétrico correspondiente.

La ecuación de Nernst estará dada entonces por :

$$n (E - E_p) = (RT/F) [\ln \{ f(1-f) + \nu G \theta_T (1-2f) \}] \quad (48)$$

Los voltagramas de este tipo se puede simular en forma numérica resolviendo simultáneamente las ecuaciones 47 y 48.

2.5.- Procesos electroquímicos y fotoelectroquímicos en electrodos semiconductores.

2.5.1.- Física de semiconductores, principios básicos.

Las propiedades eléctricas de los sólidos se describen en términos del modelo de bandas que, desde un punto de vista muy

simplificado, puede resumirse de la siguiente manera: Si se toma la formación de una red de un sólido (por ejemplo Si, Cu etc.) como un ensamble de los átomos aislados, con sus orbitales ocupados y vacíos, dicho ensamble contiene $\sim 5 \times 10^{22}$ átomos/cm³, y por lo tanto los nuevos orbitales moleculares que se forman están tan próximos unos a otros que esencialmente forman bandas continuas; la banda formada por los orbitales llenos es la banda de valencia (BV), y la formada por los orbitales vacíos de antienlace es la banda de conducción (BC). Estas bandas están separadas por una región de energía prohibida, conocida por su denominación en idioma inglés como "band gap" (Ug). Cuando esta región es menor que kT , o cuando las bandas de conducción y de valencia se solapan, el material es buen conductor de electricidad, es un metal (ej. Cu), ya que existen en el sólido niveles energéticos que están llenos de electrones y otros que están vacíos, virtualmente a la misma energía, por lo que un electrón se puede mover de un nivel a otro con una energía de activación muy pequeña. Si el band gap es mayor, la banda de valencia permanece virtualmente llena mientras que la de conducción estará ocupada por aquellos electrones que tienen suficiente energía térmica para pasar de una banda a la otra. Este proceso deja un hueco (h) en la banda de valencia que, junto con el electrón que lo ocupaba, son los únicos portadores de carga capaz de moverse en el sólido y transportar la corriente eléctrica. Estos materiales son conocidos como semiconductores intrínsecos (ej. Si). Por último, si el band gap es mayor que 1.5 electrón-volt (eV) los portadores que se producen a temperatura ambiente son tan pocos que el material es un aislante (ej. GaP, TiO₂).

Para analizar la cinética de los procesos de transferencia de

cargas en un semiconductor, es necesario conocer aspectos físicos de los mismos. Para la mayoría de los propósitos prácticos es suficiente definir lo siguiente²²:

- Potenciales de electrodo absoluto y convencional : Los electrones en el nivel de energía de Fermi del metal, en el electrodo normal de hidrógeno, tienen una energía definida (E_{ref}), relativa a la energía del electrón libre en el vacío. Por lo tanto la energía en la escala absoluta de un sistema redox esta desplazada con respecto a la escala convencional por un valor E_{ref} . Gomer²³ calculó este valor en -4.5 eV, por lo tanto la energía de un electron en un sistema redox puede expresarse en la escala absoluta como $E_{abs} = -4.5 \text{ eV} - eU_0$, donde U_0 es potencial estandard de la cupla redox. En electroquímica se acostumbra denominar con la letra E al potencial eléctrico, por otra parte, en los procesos que ocurren en semiconductores se utiliza el mismo símbolo para indicar energía. En lo que sigue de este capítulo se utilizará la simbología recomendada en la referencia 27, es decir denotar como E a la energía y U a los potenciales de electrodo. En el resto del trabajo se seguirá utilizando la nomenclatura normal de electroquímica, donde E representa al potencial eléctrico.

- El potencial electroquímico de una especie cargada i en una fase α es el trabajo que debe realizarse en un camino isotérmico reversible para transferir una partícula i desde el infinito vacío, donde la energía es cero, al interior de la fase α , por lo tanto es la energía libre molar parcial²⁴ ($\bar{\mu}_i^\alpha$) :

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (49)$$

donde G es la energía libre de Gibbs y n_i^α es el número de moles de la especie i en la fase α .

- **Potencial de Fermi** : si la especie i es un electrón, el potencial electroquímico es el potencial de Fermi U_F^α de la fase α ²⁵, que corresponde, en mecánica estadística, a la energía de probabilidad un medio de que un estado energético esté ocupado por un electrón. Por lo tanto :

$$\bar{\mu}_i^\alpha = U_F^\alpha \quad (50)$$

Ambos valores son negativos respecto al vacío.

El nivel de Fermi es el concepto más utilizado en fotoelectroquímica.

- **La función trabajo electrón (Φ^α)** de la fase α es el trabajo que se requiere para remover un electrón desde el nivel de Fermi del interior de una fase no cargada ($\sigma = 0$) hacia el infinito vacío. Por lo tanto:

$$\Phi^\alpha = - \mu_i^\alpha(\sigma=0) = - U_F^\alpha(\sigma=0) \quad (51)$$

El potencial electroquímico puede dividirse formalmente en sus terminos químico y eléctrico²⁶ :

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z e \phi^\alpha \quad (52)$$

donde μ_i^α es potencial químico de la especie i en la fase α , Z es el número de cargas electrónicas (e) que contiene dicha especie, y ϕ es el potencial interno de la fase α . Este potencial está formado por la suma de dos contribuciones: el potencial externo ψ^α , producido por la presencia de cargas netas en la fase y el potencial de superficie χ^α , producido por los dipolos que se crean en toda superficie anisotrópica.

Como la fase no es cargada, el potencial externo (ψ^α), debido a la presencia de cargas netas en la fase, es nulo y en consecuencia $\phi^\alpha = \chi^\alpha$. Entonces:

$$\bar{\phi}^\alpha = -\bar{\mu}_e^\alpha = -(\mu_e^\alpha + e\chi^\alpha) \quad (53)$$

Por lo tanto $\bar{\phi}$, es una propiedad que es función tanto del seno del material como de la superficie, siendo entonces sensible a la contaminación de la misma y a estructura cristalográfica superficial.

- La afinidad electrónica (A_e) es la cantidad mayor de trabajo que puede ser realizado cuando un electrón es llevado desde un punto en el infinito vacío hacia el interior de la fase α .

- La afinidad por hueco (A_h) es la energía mínima del fotón que se requiere para que un electrón abandone una fase α no cargada.

Para un metal a una temperatura de cero absoluto $\bar{\phi}$, A_e y A_h son iguales, como se ilustra en la figura 6.

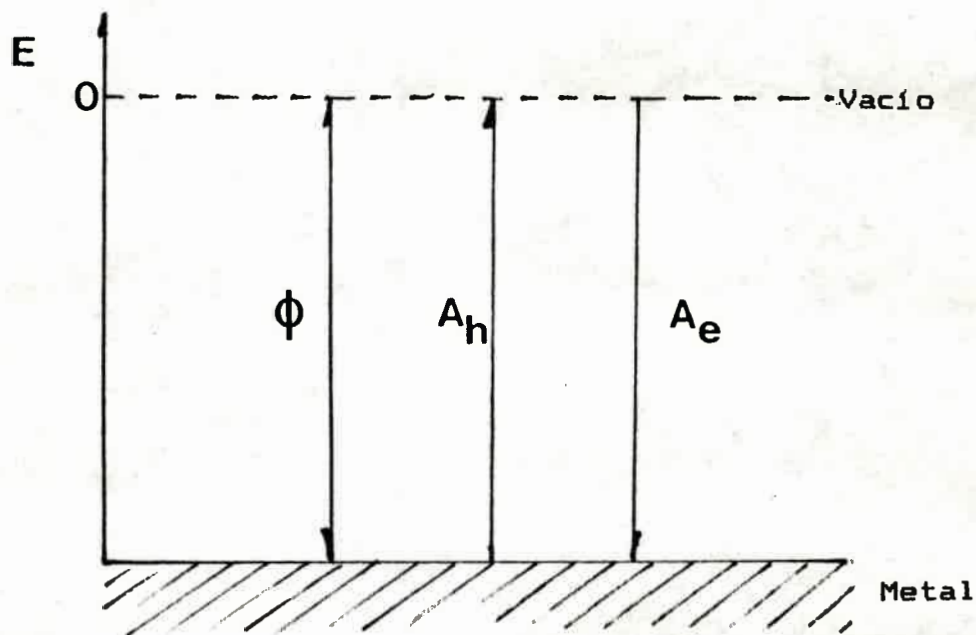


Figura 6 : Función trabajo electrón (ϕ), afinidad electrónica (A_e) y afinidad por hueco (A_h) para un metal a $T = 0 \text{ K}$

A temperaturas distintas de cero $A_h < \phi$, ya que algunos estados de energías superiores están poblados, desde los que puede ocurrir fotoemisión. Además $A_e > \phi$ ya que algunos electrones pueden ser ubicados en niveles inferiores vacíos.

Contrariamente a lo que ocurre en un metal, en un semiconductor la banda de valencia y la banda de conducción están separadas por una región de energía prohibida, por lo tanto A_e y A_h no son iguales, aún en el cero absoluto de temperatura, y dependen de las posiciones relativas del plano de energía inferior de la banda de conducción y del plano de energía superior de la banda de valencia²⁷ (Figura 7).

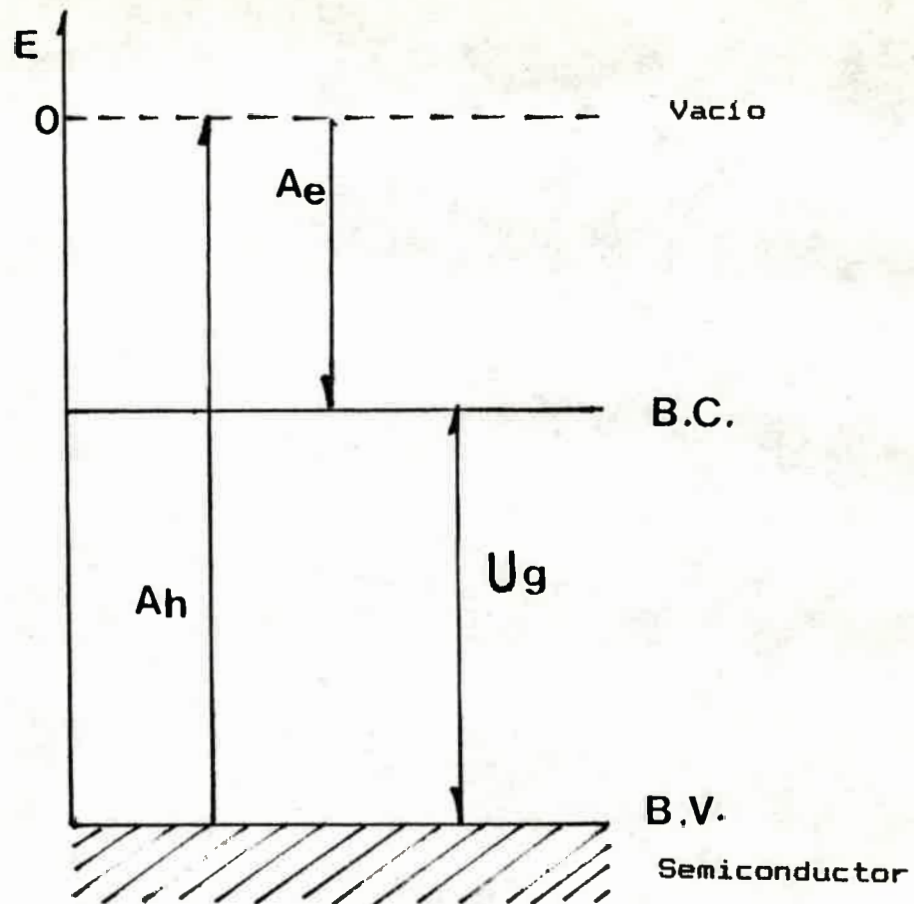


Figura 7: Afinidad electrónica (A_e) y afinidad por hueco (A_h) para un semiconductor intrínseco a $T = 0 \text{ K}$. $[A_h] - [A_e] = U_g$ band gap

- Densidad de estados permitidos: las funciones que describen la densidad de estados energéticos accesibles para que sean ocupados por parte de un electrón ($D_e(U)$), o un hueco ($D_h(U)$), por unidad de volumen y por unidad de intervalo de energía pueden deducirse a partir del modelo de un gas de electrones libres.

$$D_e(U) = \frac{4\pi}{h^3} (2 m_e^*)^{3/2} (U - U_c)^{1/2} \quad (54)$$

$$D_h(U) = \frac{4\pi}{h^3} (2 m_h^*)^{3/2} (U_v - U)^{1/2} \quad (55)$$

Donde U_c es el estado de menor energía que es accesible en la banda de conducción y U_v es el estado de mayor energía que es accesible en la banda de valencia. m_e^* y m_h^* son las masas efectivas de los portadores de carga, relacionadas con la energía cinética de un portador de carga en un campo eléctrico. Ambas densidades se muestran en la Figura 9a.

- Probabilidad de ocupación: Si se tiene la densidad de estados, ahora se debe calcular la probabilidad de que estos estén ocupados. Los electrones son fermiones y por lo tanto cumplen con el principio de exclusión de Pauli, por lo que no es aplicable la función de distribución de Boltzman, sino la estadística de Fermi-Dirac:

$$P_e (U) = \frac{1}{\exp [(U-U_F)/kT] + 1} \quad (56)$$

$P_e (U)$ es la probabilidad de que un estado de energía U este ocupado por un electrón. U_F es la energía de Fermi, para la cual probabilidad de que el estado este ocupado es un medio. Obviamente, todo estado desocupado por un electrón corresponde a un hueco, por lo tanto para estos se tiene :

$$P_h (U) = 1 - P_e (U) \quad (57)$$

En la Figura 8 se muestra la función de distribución de Fermi-Dirac a distintas temperaturas.

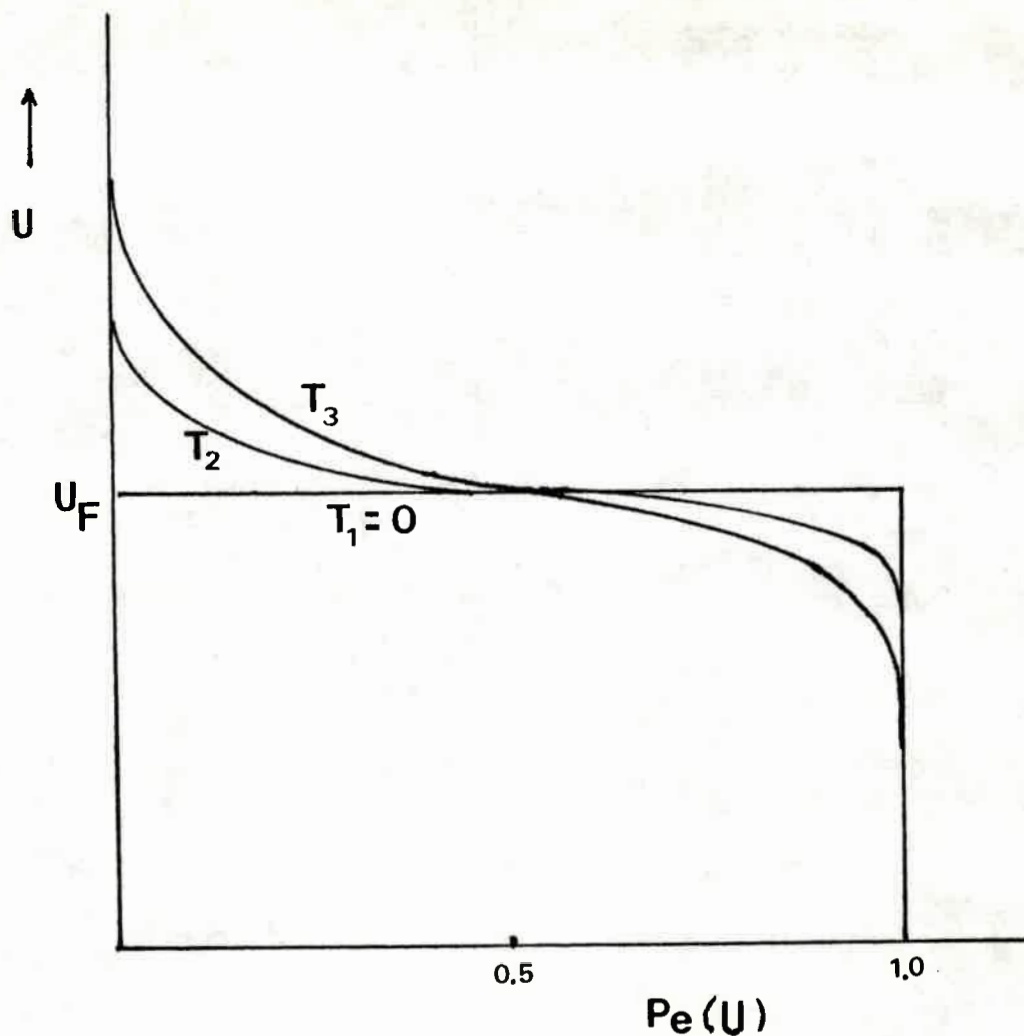


Figura 8 : Función distribución de Fermi-Dirac a distintas temperaturas. $T_1 < T_2 < T_3$.

Para calcular el número de electrones por unidad de volumen e intervalo de energía, se debe multiplicar la función densidad de estados $D_e(U)$ por la función probabilidad $P_e(U)$. Tomando la aproximación de que $\exp[(U_F - U)/kT] \ll 1$ se obtiene :

$$N_e(U) = \left(\frac{4\pi}{9} \right) \left(2 m_e^* \right)^{3/2} (U - U_c)^{1/2} \exp[(U_F - U)/kT] \quad (58)$$

La densidad de electrones n° en la banda de conducción para un semiconductor se obtiene integrando la ecuación (58) entre U_c y el infinito :

$$n^{\circ} = \int_{U_c}^{\infty} N_c (U) dU \quad (59)$$

$$n^{\circ} = N_c \exp [(U_F - U_c) / kT] \quad (60)$$

donde
$$N_c = \left(\frac{3}{h^3} \right) (2 \pi m_e^* kT)^{3/2}$$

- N_c es la densidad de estados efectivos de la banda de conducción, parámetro de suma importancia en semiconductores.

Se puede obtenerse con el mismo procedimiento $N_h (U)$, número de huecos por unidad de volumen e intervalo de energía.

$$N_h (U) = \left(\frac{4\pi}{h^3} \right) (2 m_h^*)^{3/2} (U_v - U)^{1/2} \exp [(U - U_F) / kT] \quad (61)$$

En la figura 9 se muestran las funciones densidad de estados, probabilidad y el producto de ambas para un semiconductor en función de la energía.

Integrando la ecuación (61) entre menos infinito y el nivel máximo de la banda de conducción se obtiene el número de huecos p° por unidad de volumen en dicha banda :

$$p^{\circ} = N_v \exp [(U_v - U_F) / kT] \quad (62)$$

$$N_v = \left(\frac{3}{h^3} \right) (2 \pi m_h^* kT)^{3/2}$$

Donde N_v es la densidad de estados efectivos de la banda de valencia.

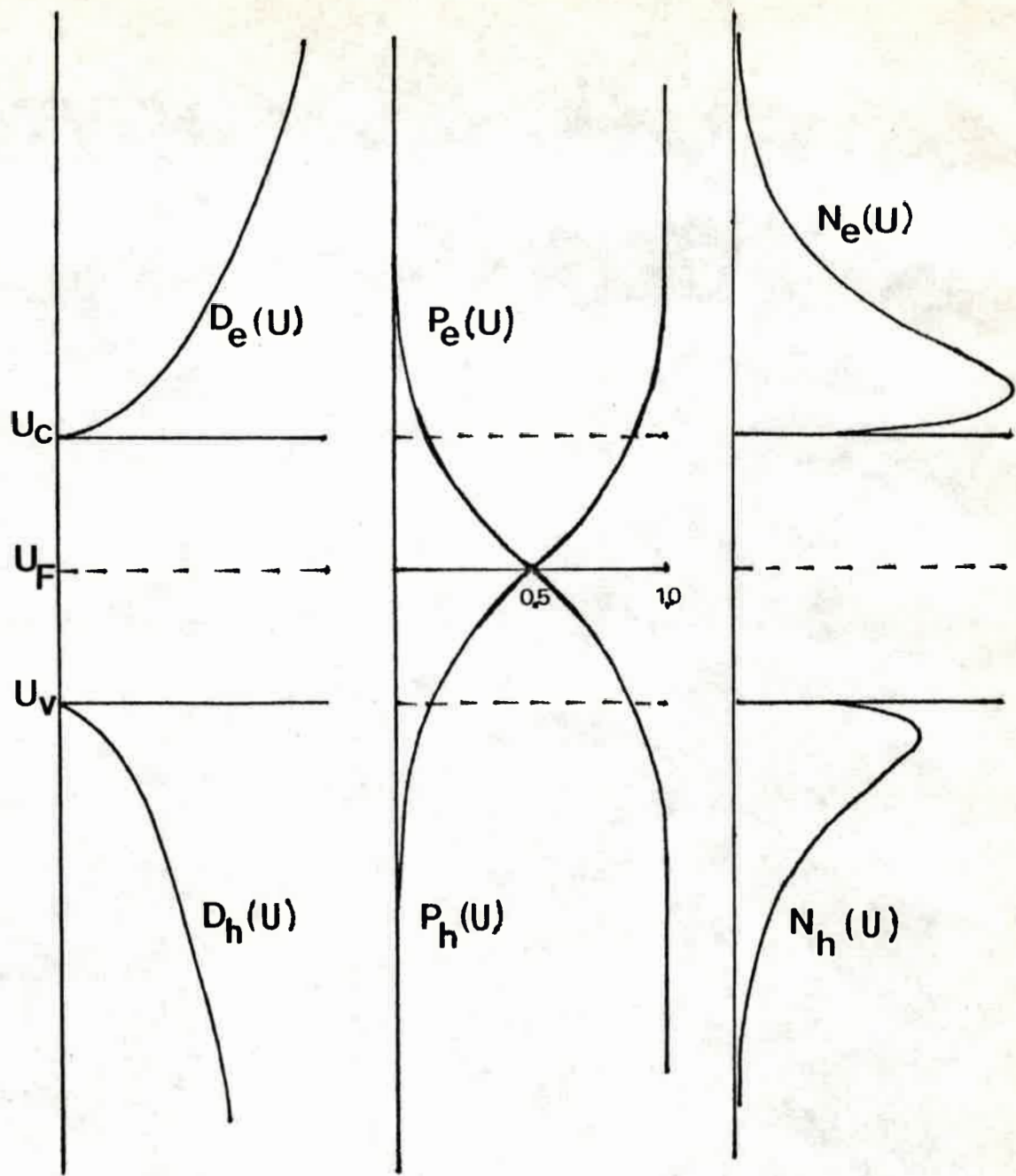


Figura 9: a) densidad de estados ($D(U)$); b) probabilidad ($P(U)$) y número de portadores ($N(U)$, para electrones (e) y para huecos (h)

Multiplicando las ecuaciones (60) y (62) se obtiene :

$$n^{\circ} p^{\circ} = N_c N_v \exp [- (U_c - U_v) / kT] = N_c N_v \exp [- U_g / kT] \quad (63)$$

Obsérvese que mientras n° y p° varían con el nivel de Fermi del semiconductor, su producto es independiente de este y sólo depende del band gap (U_g). Ahora bien, si tanto los electrones libres, como los

huecos que existen en el semiconductor se producen unicamente mediante el salto de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, se cumple que $n^o = p^o$. Osea son semiconductores intrínsecos y son aquellos en que el material del que estan formados no contienen ninguna clase de otro tipo de elemento que sea capaz de introducir modificaciones en número de portadores de carga.

$$n^o p^o = p_i^2 = n_i^2 \quad (64)$$

donde p_i y n_i son los números portadores de carga positivos y negativos por unidad de volumen respectivamente, para el material intrínseco.

Es posible introducir electrones en la banda de valencia o huecos en la banda de conducción de los semiconductores mediante la adición de especies dadoras oceptoras de electrones (los llamados "dopantes"), lo que produce materiales semiconductores extrínsecos,

Por ejemplo As (elemento del grupo V) se comporta como un dador de electrones cuando se lo adiciona al Si (elemento del grupo IV). Cuando el material está dopado con elementos dadores de electrones se tiene un semiconductor tipo n, en los que N_D es el número de moléculas donoras por unidad de volumen. Por otra parte cuando se agrega aceptores de electrones con una densidad N_A se produce un semiconductor tipo p. Si tanto los dadores como aceptores de electrones se se hallan completamente ionizados, se cumple que :

$$n^o = N_D \quad \text{y} \quad p^o = p_i^2 / N_D \quad (\text{tipo n}) \quad (66)$$

$$p^o = N_A \quad \text{y} \quad n^o = n_i^2 / N_A \quad (\text{tipo p}) \quad (67)$$

Combinando las ecuaciones (60) y (62) y reordenando se tiene:

$$U_F = \frac{1}{2} (U_v + U_c) + \frac{1}{2} kT \ln \frac{n^o}{p^o} \quad (68)$$

En la ecuación (68) se observa la dependencia del nivel de energía de Fermi con el número de portadores de carga y por lo tanto con el nivel de dopado. Además el primer término de la derecha de la ecuación (68) muestra que en un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi se halla justo en medio de las bandas de conducción y de valencia, ya que el segundo término es nulo. Por lo que U_F puede expresarse como :

$$U_F = U_F^i + \frac{1}{2} kT \ln \frac{n^o}{p^o} \quad (69)$$

en la cual U_F^i es el nivel de Fermi del material intrínseco.

Por otra parte para un semiconductor del tipo n ocurre que $n^o \gg p^o$ y por lo tanto el nivel de Fermi se ubica cerca del plano inferior de la banda de conducción, mientras que en un semiconductor del tipo p $n^o \ll p^o$ y en consecuencia el nivel de Fermi se halla cerca del plano superior de la banda de valencia.

En semiconductores con alto nivel de dopado, por ejemplo los que se pueden construir con InO_2 agregando estaño como dador de electrones, conocido como ITO (Indium-Tin Oxide), puede ocurrir que la densidad de dadores (N_D) sea mayor que la densidad de estados efectivos (N_c), y por lo tanto el nivel de Fermi se ubica dentro de la banda de conducción. En consecuencia su capacidad de transportar carga eléctrica se asemeja a la de un metal. A este tipo de material se los conoce como semiconductores degenerados

En la Figura 10 se muestran diagramas de distintos tipos de semiconductores.

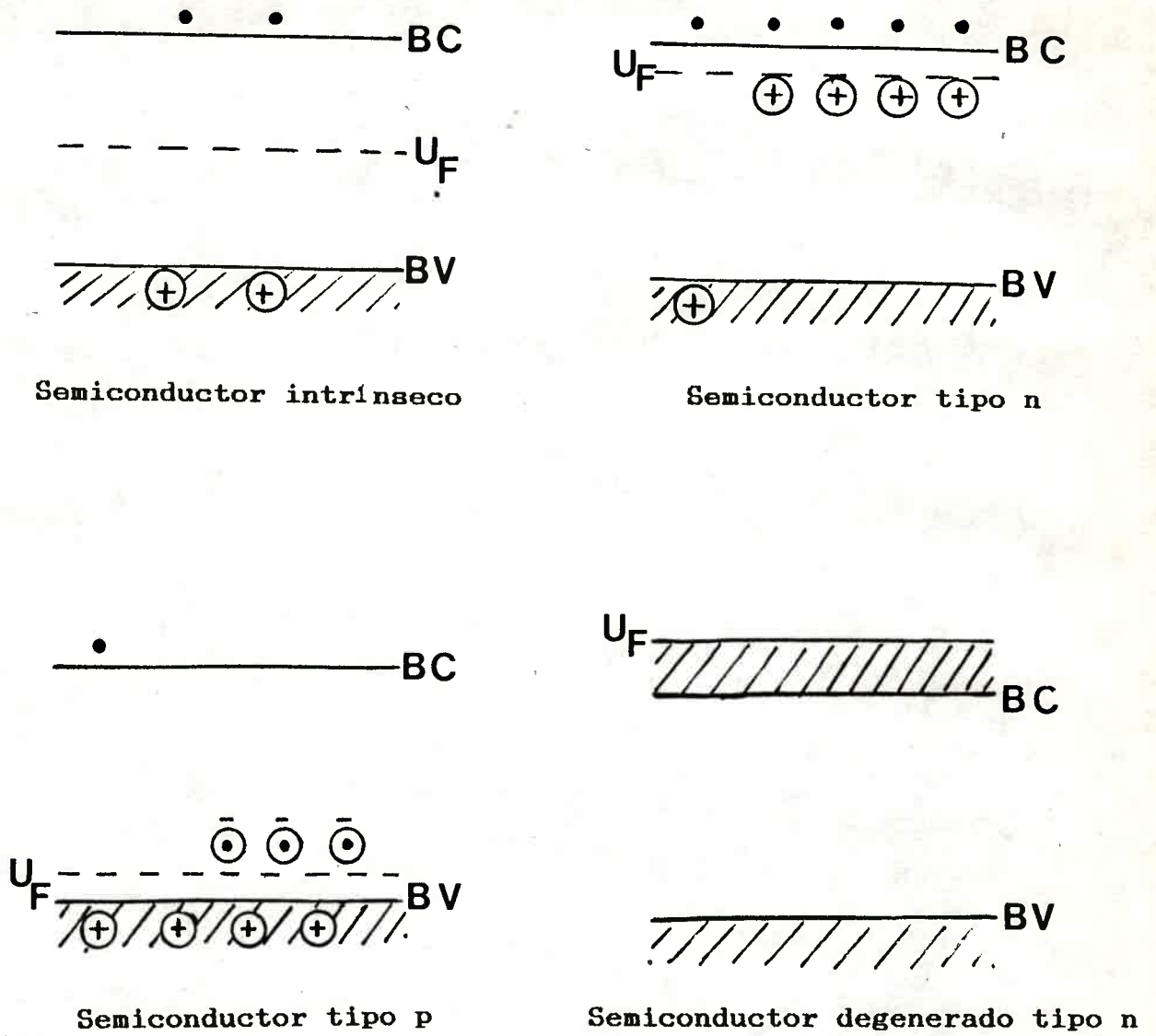


Figura 10: Diagrama de energía de distintos tipos de semiconductores.

Las expresiones comunmente utilizadas, en electroquímica y fotoelectroquímica de semiconductores, son las derivadas a partir de la ecuación 60 y 62 :

$$U_F = U_c + kT \ln \frac{n^o}{N_c} = \bar{\mu}_e \quad (70)$$

$$U_F = U_v - kT \ln \frac{p^o}{N_v} = \bar{\mu}_h \quad (71)$$

- Cuasi-niveles de Fermi

Todos los conceptos desarrollados anteriormente son estrictamente válidos en condiciones de equilibrio. Cuando el semiconductor se halla bajo polarización o iluminado, n y p varían respecto a sus valores de equilibrio. Se definen por lo tanto dos nuevos estados de energía, llamados cuasi-niveles de Fermi, para situaciones de no equilibrio, uno para los electrones (U_F^e) y otro para los huecos (U_F^h).

$$U_F^e = U_c + kT \ln \frac{n}{N_c} \quad (72)$$

$$U_F^h = U_v + kT \ln \frac{p}{N_v} \quad (73)$$

donde $n = n^0 + \Delta n$ y $p = p^0 + \Delta p$

Δn y Δp se producen cuando existe desplazamiento de las condiciones de equilibrio. Por ejemplo, bajo iluminación de longitud de onda adecuada se promueven electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose de este modo nuevos pares hueco-electrón (Figura 11) de manera que $np > n^0p^0$. En consecuencia la ecuación 63 queda expresada como :

$$n p = n_i^2 \exp [(U_F^e - U_F^h)/kT] \quad (74)$$

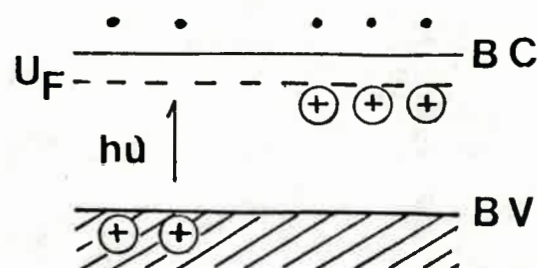


Figura 11: Semiconductor del tipo n bajo iluminación ($h\nu$). Se observa la generación de pares hueco-electrón.

En el proceso de la Figura 11 el valor de Δn es pequeño respecto a n^0 por tratarse de un semiconductor de tipo n, por lo tanto el cuasi-nivel de Fermi de los electrones no varía mayormente ($n^0 + \Delta n \cong n^0$), mientras que Δp es comparable a p^0 , por lo que el cuasi-nivel de Fermi de los huecos difiere del nivel de Fermi de equilibrio. Esto demuestra que los procesos fotoeléctricos en semiconductores son debidos a los portadores de cargas minoritarios (electrones en semiconductores tipo p y huecos en semiconductores tipo n).

2.5.2.- Interfase Semiconductor-Solución de Electrolito.²⁸

2.5.2.1.- Termodinámica de celda.²⁹

Tomando en cuenta el diagrama de la Figura 12, en que la diferencia de potencial (E) se mide entre dos metales (M). Uno de ellos (M_1) forma el contacto ohmico con el semiconductor (SC), el que a su vez está inmerso en la solución, que contiene una cupla redox y electrolito soporte. El otro metal (M_2) forma el contacto del electrodo de referencia.

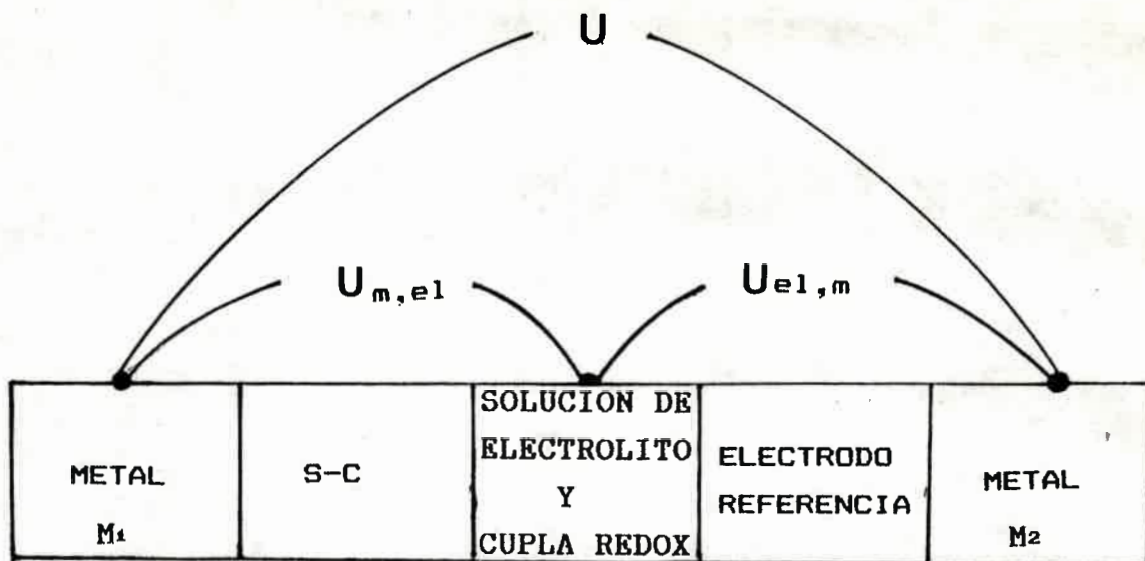


Figura 12: Diagrama de una celda de dos electrodos (trabajo y referencia) donde el electrodo de trabajo es un semiconductor.

La diferencia de potencial total (U) sera la suma de las diferencias de potencial entre M_1 y la solución electrolítica ($U_{m,el}$) y entre esta y el metal M_2 ($U_{el,m}$)

Suponiendo que en la solución existe una cupla redox reversible



Si el sistema se halla en equilibrio termodinámico se cumple que :

$$\bar{\mu}_{red} = \bar{\mu}_{ox} + n \bar{\mu}_e^{oc} \quad (76)$$

Teniendo en cuenta que :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \phi \quad (77)$$

y

$$n = Z_{ox} - Z_{red} \quad (78)$$

reemplazando las ec. 77 y 78 en 76, se tiene que:

$$n F [\phi(\text{sol}) - \phi(\text{sc})] = \mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}} - n \mu_{\circ}^{\text{sc}} \quad (79)$$

además, se debe tener en cuenta el equilibrio en la interfase metal-semiconductor, en el que se cumple que :

$$\bar{\mu}_{\circ}^{\text{met}} = \bar{\mu}_{\circ}^{\text{sc}} \quad (80)$$

con el uso de la ecuación (77)

$$F [\phi(\text{met}) - \phi(\text{sc})] = \mu_{\circ}^{\text{met}} - \mu_{\circ}^{\text{sc}} \quad (81)$$

por lo que combinando las ecuaciones (79) y (81)

$$F [\phi(\text{met}) - \phi(\text{sol})] = n \mu_{\circ}^{\text{met}} - \mu_{\text{red}} + \mu_{\text{ox}} \quad (82)$$

La ecuación (82) demuestra que la diferencia de potencial interno entre el metal y el electrolito es independiente del semiconductor y está determinada únicamente por los potenciales químicos de la cupla redox en solución. Se tiene que el potencial de equilibrio es entonces:

$$U = \frac{1}{nF} (\mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}}) + V \quad (83)$$

donde

$$V = U_{\text{el,m}} + \frac{1}{nF} \mu_{\circ}^{\text{met}} \quad (84)$$

siendo V dependiente del electrodo de referencia usado

Por lo tanto se puede suponer que cuando se alcanza el equilibrio en una interfase semiconductor/electrolito por medio de una reacción redox en la que el material del semiconductor no participa, el

semiconductor se comporta como un electrodo inerte.

Por otra parte, en la interfase formada por un sólido y un electrolito en solución se forma una doble capa eléctrica debido a la anisotropía la zona interfasial². Los portadores de cargas en la superficie del sólido son electrones mientras que en el electrolito son los iones, y se cumple el principio de electroneutralidad. En los metales la densidad de cargas configura una distribución de potenciales constante con la distancia, contrariamente a lo que ocurre en un semiconductor, cuya distribución es variable con la distancia debido a que la densidad de cargas es baja. Los perfiles de potencial correspondientes se ilustran en la Figura 13.

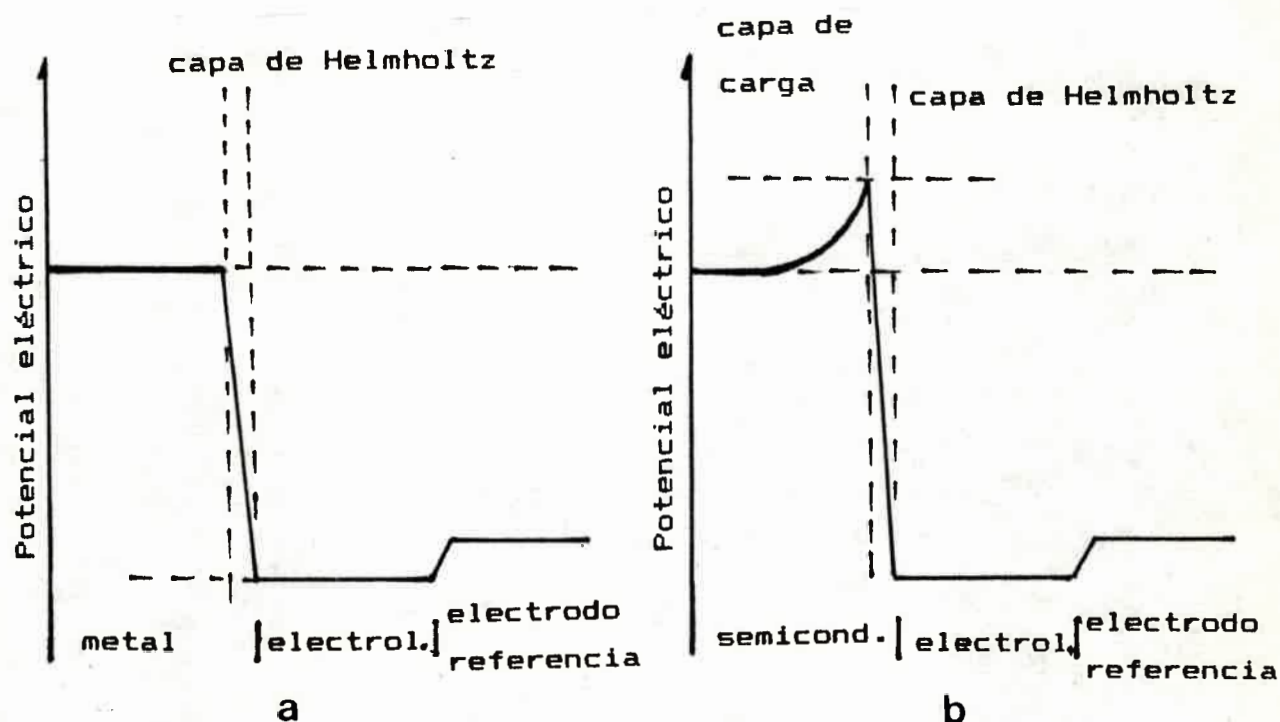


Figura 13 : Distribución de potencial en la interfase a) metal-solución; b) semiconductor-solución

La distribución de cargas y potencial dentro un semiconductor se obtiene cuantitativamente por medio de la ecuación de Poisson.

$$\frac{d^2U}{dx^2} = - \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} [N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (85)$$

en donde U es el potencial, x es la distancia desde la superficie del electrodo hacia el seno del semiconductor. N_A y N_D son las concentraciones de aceptores y donores respectivamente, que estan determinadas por el dopado del semiconductor. ϵ y ϵ_0 son las permitividades eléctricas del SC y del vacío respectivamente.

Por otra parte la densidad de electrones $n(x)$ y huecos $p(x)$ varían con la distancia x. Suponiendo una distribución del tipo de Boltzman :

$$n(x) = n_0 \exp \left(- \frac{eU_{sc}}{kT} \right) \quad (86)$$

$$p(x) = p_0 \exp \left(\frac{eU_{sc}}{kT} \right) \quad (87)$$

donde n_0 y p_0 son las densidades del seno del semiconductor y e es la carga del electrón. Sustituyendo (86) y (87) en (85), integrando y resolviendo para $x = 0$, se obtiene la intensidad del campo eléctrico (E_s) en la superficie del semiconductor :

$$E_p = \left[\frac{dU_{sc}}{dx} \right]_{x=0} = \frac{kT/e}{L_D} \left\{ \frac{p_0}{n_i} \left[\exp\left(\frac{eU_{sc}}{kT} - 1\right) \right] + \frac{n_0}{n_i} \left[\exp\left(-\frac{eU_{sc}}{kT} - 1\right) \right] - \frac{e/kT}{n_i} (N_A - N_D) U_{sc} \right\}^{1/2} \quad (88)$$

donde :

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2n_i e^2} \right)^{1/2} \quad (89)$$

es la longitud de Debye para semiconductores intrínsecos:

La carga que produce el campo eléctrico esta determinada por:

$$Q_{sc} = \epsilon \epsilon_0 E_s \quad (90)$$

El potencial, U_E , de un electrodo de metal o semiconductor se mide siempre respecto a un electrodo de referencia, como se indica en la Figura 13. Cuando se aplica un potencial a una celda que contiene un electrodo metálico la variación de la caída de potencial se produce unicamente en la capa de Helmholtz (U_H). En el caso de un electrodo formado por un semiconductor la situación es diferente, cuando se aplica un potencial externo es pueden producir variaciones tanto de U_H como de la caída de potencial dentro del semiconductor (U_{sc}). Esto último se puede analizar mediante estudios de capacitancia. La capacitancia de una interfase semiconductor electrólito puede considerarse como equivalente a la de dos capacitores en serie: uno debido a la doble capa de Helmholtz y el otro debido a la carga difusa del semiconductor. La capacitancia de este último puede calcularse según ;

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dU_{sc}} \quad (91)$$

donde Q_{sc} se obtiene introduciendo (88) en (90). Resolviendo (91),

para semiconductores extrínsecos :

$$1 / C_{sc}^2 = \left(\frac{2 L_D \text{ eff}}{\epsilon \epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{e U_{sc}}{kT} - 1 \right) \quad (92)$$

en donde $L_D \text{ eff}$ es la longitud efectiva de Debye dada por

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2n_0 e} \right)^{1/2} \quad (93)$$

que se diferencia de la ecuación (89) por el factor n_0 en lugar de n_i para el material no dopado.

La ecuación 92 es conocida como ecuación de Mott-Schottky³⁰. Si se supone que $C_H \gg C_{sc}$ (la capacitancia de Helmholtz es mucho mayor que la del semiconductor) y que $\Delta U_E = \Delta U_{sc}$, (el potencial externo que se aplica modifica solamente la distribución de cargas del semiconductor), un gráfico de la recíproca del cuadrado de la capacitancia en función del potencial aplicado debe ser una recta, y cuando :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} \longrightarrow 0 \quad U_{sc} \longrightarrow 0$$

El valor de potencial aplicado en que la capacitancia de semiconductor es nula, es conocido como potencial de banda plana (U_{fb}) y es el potencial en el cual no existe campo eléctrico dentro del semiconductor³¹.

La validez de la ecuación 92 ha sido ampliamente corroborada³¹, de lo que se deduce que cuando se aplica un potencial externo a una celda formada por un electrodo semiconductor en una solución concentrada de electrolito, este potencial aparece solamente en el

espacio cargado dentro del semiconductor. En la Figura 14 se muestra la distribución de potencial para un electrodo metálico (Fig 14a) y para un semiconductor (Fig. 14b) cuando se encuentran bajo polarización.

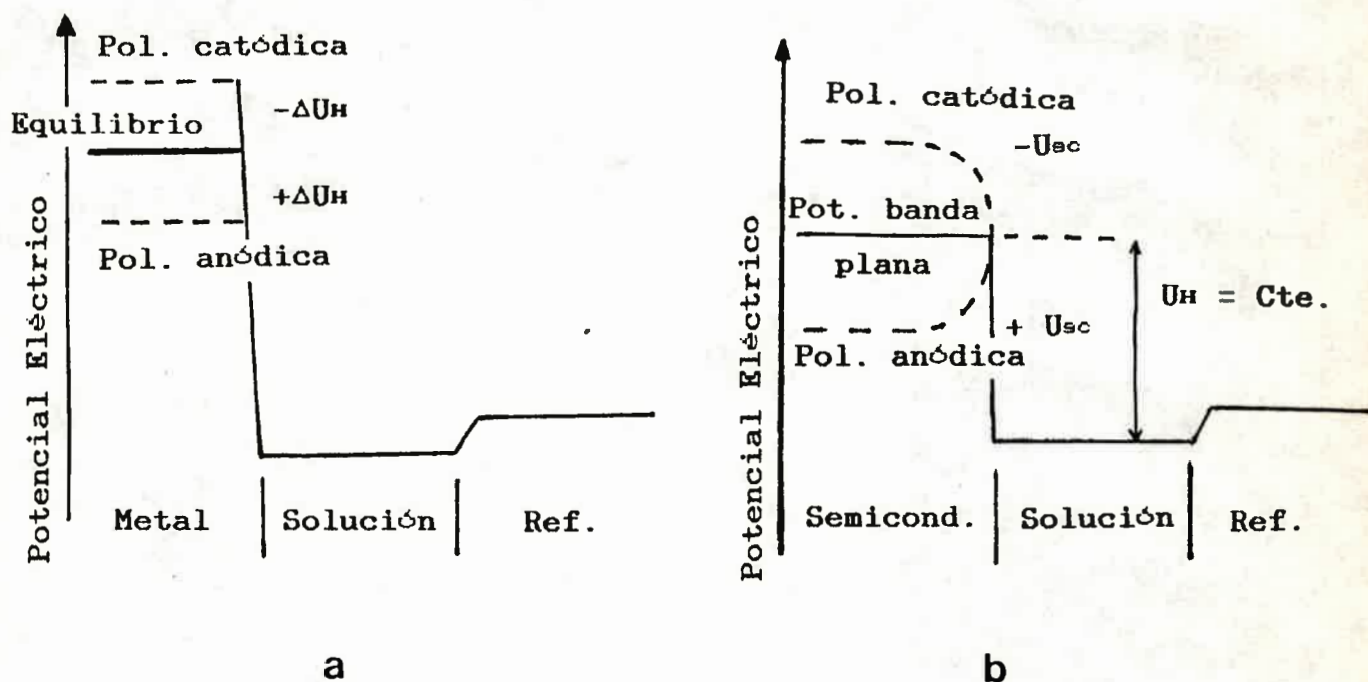


Figura 14: Distribución de potencial bajo polarización de la interfase a) metal-solución; b) semiconductor-solución. U_H es el potencial en la capa de Helmholtz y U_{sc} es el potencial en el semiconductor.

2.5.2.2.- Cinética de las reacciones redox heterogéneas en semiconductores³².

Siguiendo el modelo de Gerischer³³ para cinética en semiconductores, una corriente de oxidación puede ser representada como :

$$i^+ = F z C \int_{-\infty}^{\infty} k(E) N_{un}(E) D_{red}(E) dE \quad (94)$$

donde C es el número de moléculas que alcanzan la superficie del electrodo, $k(E)$ es el coeficiente de transmisión (relacionado con el solapamiento orbital), $N_{un}(E)$ es la densidad de estados energéticos desocupados en el electrodo y $D_{red}(E)$ es la densidad de estados ocupados en la cupla redox disuelta en la solución de electrolito. Esta última puede calcularse de la siguiente forma :

Para el ciclo de reacción de la Figura 15, y dado el sistema

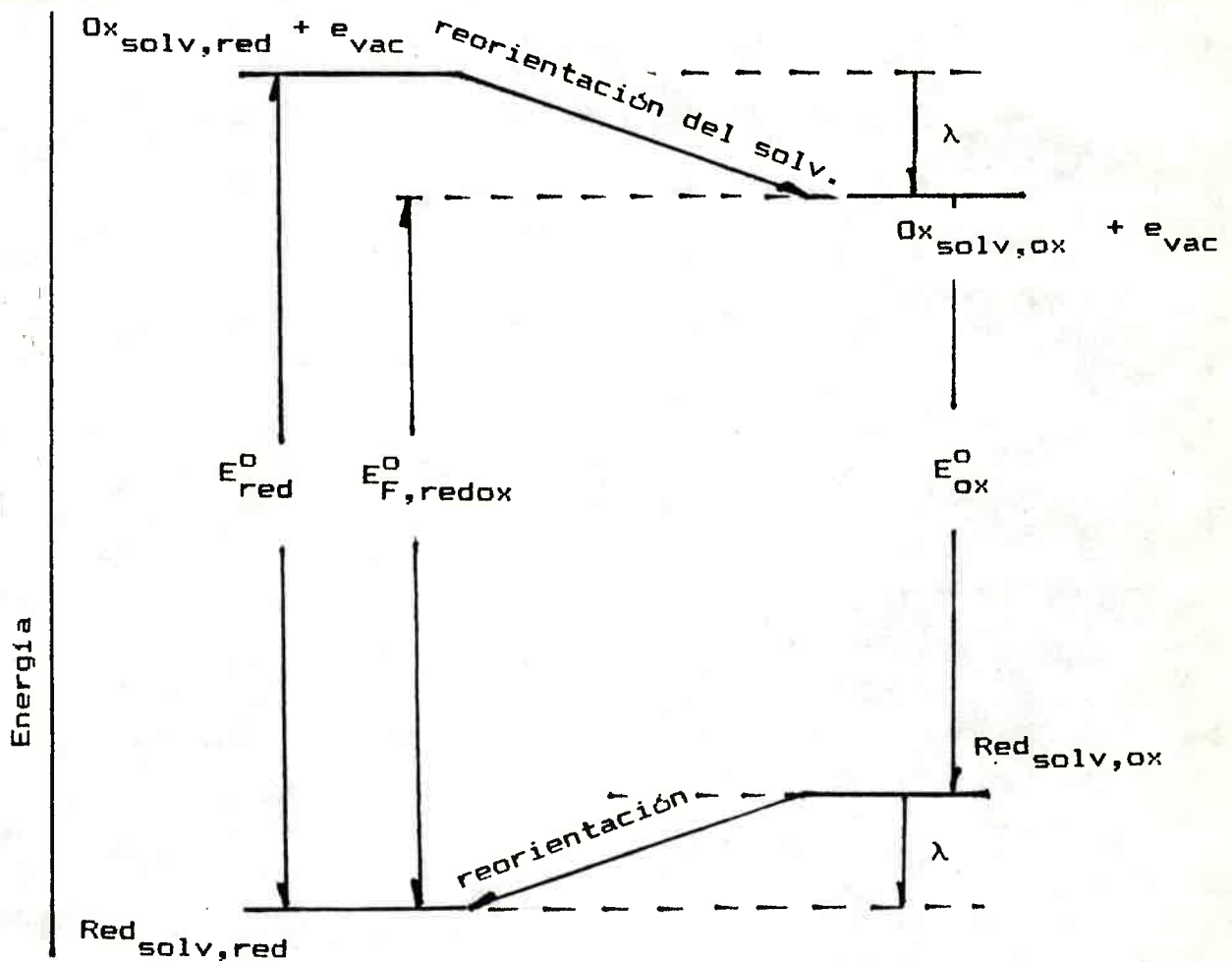
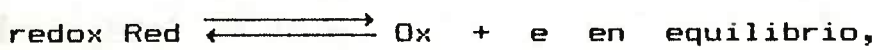


Figura 15: Energía de un sistema redox en sus formas oxidada y reducida.

La energía de su forma reducida esta dada por $Red(solv,red)$ en donde la especie esta rodeada por una esfera de solvatación (solv,red). Desde este estado se requiere una cantidad de energía E_{red}° para llevar un electrón al vacío. Durante este proceso se forma la especie oxidada $Ox(sol,red)$ mientras que la esfera de solvatación permanece inalterada (principio de Frank-Condon). Luego, los dipolos de la esfera de solvatación original se reorientan y relajan alcanzando su estado de equilibrio $Ox(sol,ox)$. La energía involucrada en el proceso de relajación es conocida como energía de reorganización λ . El proceso inverso, es decir la transferencia de un electrón desde el vacío hacia la especie oxidada involucra a la energía E_{ox}° , y es seguido por una relajación similar para llegar al estado original.

Por otra parte, el estado energético de un sistema redox no es un valor discreto de energía sino que existe una distribución en un cierto rango, debido a las fluctuaciones en las esferas de solvatación que rodea a las moléculas. Las curvas de distribución se describen por funciones de tipo gaussianas que se derivan suponiendo que la esfera de solvatación es un oscilador armónico. Por lo tanto, la densidad de estados ocupados de la cupla redox son:

$$D_{red} = D_{red}^{\circ} \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (95)$$

$$D_{ox} = D_{ox}^{\circ} \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} + \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (96)$$

donde D_{red}° y D_{ox}° son factores de normalización tomado $\int D(E) dE = 1$, por lo que $D_{red}^{\circ} = D_{ox}^{\circ} = (4 kT\lambda)^{-1/2}$.

Para los análisis cinéticos en semiconductores se debe distinguir

entre los procesos de banda de valencia (iv) y de conducción (ic)³⁴. En la banda de conducción la densidad de estados desocupados puede considerarse como constante $N_{un} = N_c$, por lo tanto, reemplazando la ecuación (95) en la (94) se obtiene :

$$i_c^{\dagger} = \frac{F z C}{(\pi k T \lambda)^{1/2}} \int_{E_c}^{\infty} k(E) N_c \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] dE \quad (97)$$

En la banda de valencia la mayoría de los estados están ocupados por electrones, y una transferencia de cargas solo es posible si hay huecos en la superficie, por lo que la densidad de estados desocupados es igual a la densidad de huecos en la superficie $N_{un} = p_s$, luego :

$$i_v^{\dagger} = \frac{F z C}{(\pi k T \lambda)^{1/2}} \int_{E_c}^{\infty} k(E) p_s \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] dE \quad (98)$$

suponiendo $k(E) = cte = K$ se obtienen las expresiones de corrientes de banda de conducción y de valencia :

$$i_c^{\dagger} \cong F z C \left(\frac{kT}{\pi \lambda} \right)^{1/2} K N_c \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (99)$$

$$i_v^{\dagger} \cong F z C \left(\frac{kT}{\pi \lambda} \right)^{1/2} K p_s \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (100)$$

$$i_c^{-} \cong F z C \left(\frac{kT}{\pi \lambda} \right)^{1/2} K n_s \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} + \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (101)$$

$$i_v^{-} \cong F z C \left(\frac{kT}{\pi \lambda} \right)^{1/2} K N_v \exp \left[\frac{-(E - E_{F_{redox}} + \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (102)$$

En la condición de equilibrio el nivel de Fermi del semiconductor es igual al nivel de Fermi de la cupla redox³⁵, es decir que $E_{Fsc} = E_{F_{redox}}$, y bajo polarización $E_{Fsc} - E_{F_{redox}} = e \Delta U_{sc}$, ya que el potencial a través de la capa de Helmholtz es constante.

En la ecuaciones 99-102 las únicas variables con el potencial aplicado son p_s y n_s , por lo tanto de las cuatro corrientes planteadas solo dos son dependientes del potencial³⁶:

$$i_c^+ = i_c^0 = cte \qquad i_v^- = i_v^0 = cte$$

La distribución de huecos y electrones superficiales esta dada por una distribución de Boltzmann. En el equilibrio :

$$n_s^0 = n_0 \exp \left(- \frac{eU_{sc}^0}{KT} \right) \qquad (103)$$

$$p_s^0 = p_0 \exp \left(\frac{eU_{sc}^0}{KT} \right) \qquad (104)$$

y bajo polarización :

$$n_s = n_s^0 \exp \left(- \frac{e\eta}{KT} \right) \qquad (105)$$

$$p_s = p_s^0 \exp \left(\frac{e\eta}{KT} \right) \qquad (106)$$

donde η es el sobrepotencial. Por lo tanto sustituyendo éstas expresiones en las ecuaciones (100) y (101) y reagrupando se obtiene :

$$i_c^+ = i_c^0 ; \quad i_v^+ = i_v^0 \exp \left(- \frac{e\eta}{KT} \right) ; \quad i_c^- = i_c^0 \exp \left(- \frac{e\eta}{KT} \right) ; \quad i_v^- = i_v^0$$

Estas cuatro ecuaciones dan la relación funcional entre la corriente eléctrica y el sobrepotencial aplicado cuando en material de electrodo es un semiconductor.

2.5.2.3.- Fotocorrientes y fotopotenciales en Semiconductores³⁷.

La ecuación (88) puede representarse, como :

$$E_s^o = \frac{kT/e}{L_D} f (U_{sc}^o , n_o , p_o) \quad (107)$$

Bajo iluminación se producen pares hueco-electrón lo que aumenta el número de portadores, esta situación se muestra en la Figura 16, en donde la luz ($h\nu$) promueve electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a la existencia del campo eléctrico dentro del semiconductor, los pares formados se separan, los electrones se dirigen hacia el seno del SC, mientras los huecos lo hacen hacia la superficie. En condiciones de circuito abierto esto genera un fotopotencial, (U_{ph}), el que puede ser evaluado cuantitativamente introduciendo en la ecuación 107 a Δn y Δp , las variaciones en el número de portadores por unidad de volumen :

$$E_s^o = \frac{kT/e}{L_D} f (U_{sc}^o , n_o + \Delta n , p_o + \Delta p) \quad (108)$$

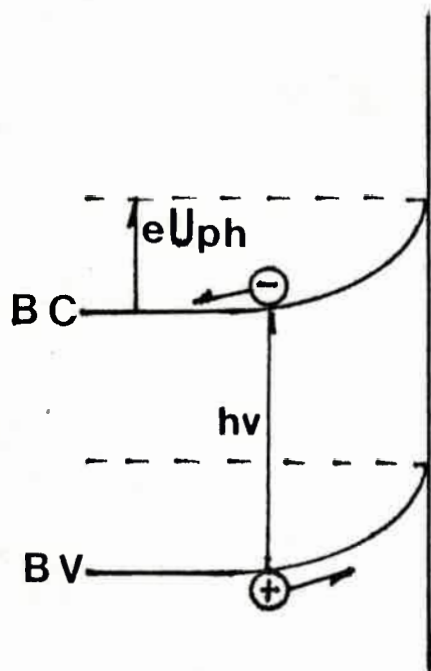


Figura 16: Formación de pares hueco-electrón por excitación por luz y generación de fotovoltaje (U_{ph}) en condición de circuito abierto. (semiconductor tipo n).

El fotopotencial de circuito abierto será entonces la diferencia de potenciales entre el potencial del semiconductor en oscuridad y bajo iluminación.

$$U_{ph} = U_{sc} - U_{sc}^0 = F(U_{sc}^0, n_0 + \Delta n, p_0 + \Delta p) \quad (109)$$

la solución de esta ecuación es, en forma aproximada :

$$U_{ph} = \frac{-kT}{e} \ln \frac{\Delta p}{p_0} \quad \text{para sc del tipo n} \quad (110)$$

$$U_{ph} = \frac{kT}{e} \ln \frac{\Delta n}{n_0} \quad \text{para sc del tipo p} \quad (111)$$

Se deduce de las ecuaciones (110) y (111) que los fotopotenciales, y por lo tanto las fotocorrientes, son procesos que involucran a los portadores minoritarios. Por lo tanto, bajo iluminación en un semiconductor tipo n se produciría una modificación del cuasi-nivel de Fermi de los huecos, para retornar al estado de equilibrio el exceso de huecos es drenado a través de la interfase SC-solución y se produciría una fotocorriente anódica. (Figura 17). Por el contrario, en semiconductores del tipo p los portadores minoritarios son los electrones y las fotocorrientes que se generan son catódicas.

Bajo condiciones potencioestáticas no se produce un fotopotencial ya que el potencial a través de la zona cargada y la capa de Helmholtz se mantiene constante. En esta situación los pares hueco-electrón creados por excitación se separan debido al campo eléctrico de la región cargada del semiconductor, y se produce una fotocorriente (i). Es último ocurre si las condiciones de potencial son tales que permitan producir una caída de potencial dentro del semiconductor de modo de que el exceso de portadores minoritario creados por excitación sean inducidos a atravesar la interfase, es decir bajo polarización catódica en semiconductor tipo p y anódica en semiconductor tipo n.

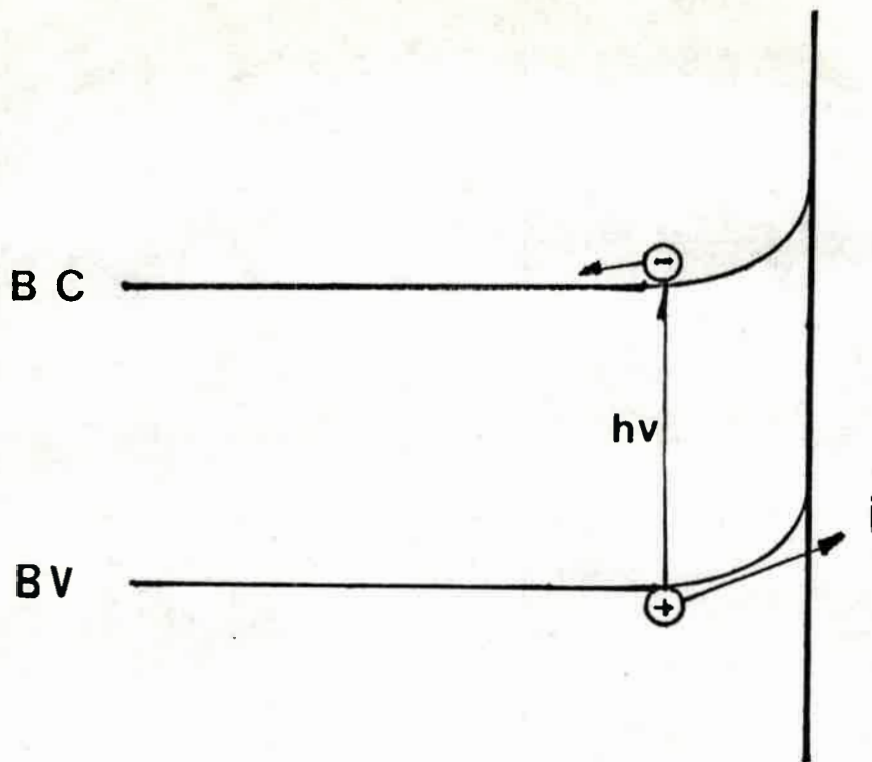


Figura 17: Formación de pares hueco-electrón por excitación por luz y generación de fotocorriente en condiciones potenciales. (semiconductor tipo n).

Si no existe una región cargada dentro del semiconductor no habrá, por lo tanto, una fuerza directriz que separe los pares hueco-electrón producidos por excitación, lo que equivale a decir que no existe fotocorriente si el semiconductor se halla en el potencial de banda plana³⁸.

La fotocorriente generada i_{ph} , es directamente proporcional a Δn , el número de pares hueco-electrón creados por excitación, que a su vez es proporcional a la intensidad de luz, de modo que :

$$i_{ph} \cong \Delta n \cong I_0 \quad (112)$$

Por lo tanto, un gráfico de fotocorriente en función de la intensidad de la luz debe guardar una relación lineal.

Por otra parte, cuando el rendimiento cuántico de formación de pares es unitario, es decir que no existe recombinación, la generación de pares hueco-electrón ($G(x)$) puede expresarse como .

$$G(x) = I_0 \alpha \exp(-\alpha x) \quad (113)$$

donde α es el coeficiente de absorción óptico, I_0 la intensidad de la luz incidente, y x es la distancia desde la superficie del SC hacia el interior del mismo.

Si se supone que todos los portadores de carga creados en la region cargada del semiconductor contribuyen a la fotocorriente ($i_{ph}(E)$), ésta estará dada por :

$$i_{ph}(E) = e \int_0^{d_{sc}} G(x) dx = -e I_0 [\exp(-\alpha d_{sc}) - 1] \quad (114)$$

donde d_{sc} es el ancho de la region cargada.

Por otra parte, existe una fotocorriente difusional debida al gradiente de portadores minoritarios creados por excitación en el seno del semiconductor. Puede demostrarse que³⁹:

$$i_{ph,dif} = e I_0 \frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \exp(-\alpha d_{sc}) \quad (115)$$

donde L es la longitud de difusión de los portadores minoritarios.

Entonces la fotocorriente total sera la suma de ambas contribuciones :

$$i_{ph} = i_{ph}(E) + i_{ph,dif} = e I_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha d_{sc})}{1 + \alpha L} \right] \quad (116)$$

El ancho de la capa difusional puede calcularse a partir de considerar un capacitor normal, de modo que, a partir de la ecuación (92) :

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C} \quad ; \quad d_{sc} = 2 L_D \left[\frac{eU_{sc}}{kT} - 1 \right]^{1/2} \quad (117)$$

por lo que la fotocorriente total sera :

$$i_{ph} = e I_0 \left\{ 1 - \frac{\exp \left[- 2 \alpha L_D \left(\frac{eU_{sc}}{kT} - 1 \right)^{1/2} \right]}{1 + \alpha L} \right\} \quad (118)$$

La ecuación 118 representa la relación entre la fotocorriente y el potencial aplicado. Cuando el potencial es igual al potencial de banda plana la fotocorriente es nula ($d_{sc} = 0$ ecuación 117). En la figura 18 se muestra un ejemplo de esta relación funcional para arseniuro de galio en medio ácido.

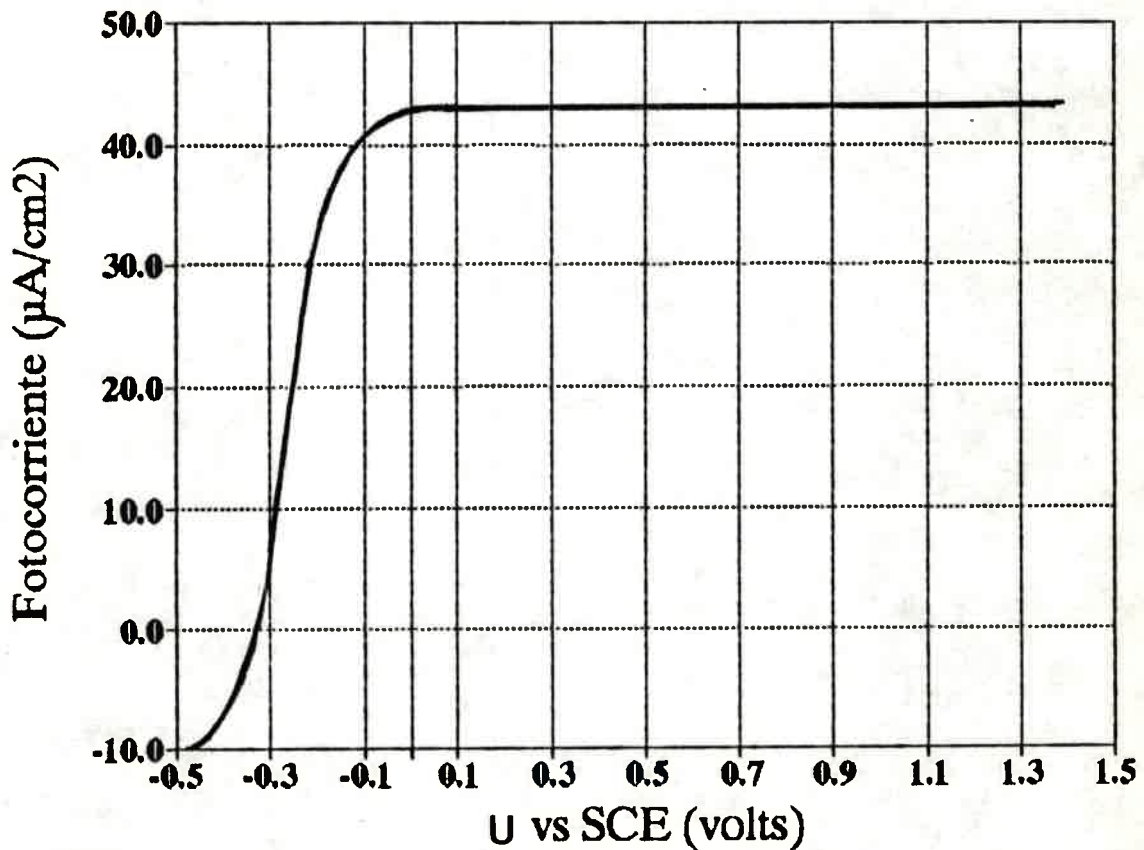


Figura 18: Fotocorriente en función del potencial aplicado para arseniuro de galio en medio ácido (tomado de ref. 23)

La ecuación 116 tiene un caso límite cuando el coeficiente de absorción o el ancho de la zona de carga del semiconductor es grande, de modo que $\alpha d_{sc} \gg 1$, por lo que se reduce a :

$$i_{ph} = e I_0 \quad (119)$$

lo que indica que todos los portadores creados contribuyen a la fotocorriente total y que la fotocorriente será lineal con la intensidad de la luz e independiente del potencial.

Por último la fotocorriente depende de la longitud de onda de iluminación. El efecto comienza cuando la energía de la radiación es equivalente a la energía del band gap⁴⁰, ya que esta es la mínima energía necesaria para formar el par hueco-electrón.

2.6.- Referencias del Capítulo 2.

- 1.- A. J. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical Methods, fundamental and applications*, John Wiley and Sons. New York 1980.
- 2.- J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry" vol. 2 Plenum, New York, 1970 cap 7
- 3.- D.J. G. Ives and G.J. Janz Ed. "Reference Electrodes", Academic Press, New York, 1974
- 4.- A.J. Arvia, J.A. Bolzan, OEA N° 13 Washinton DC. 1974.
- 5.- J. O'M. Bockris and A. K. N. Readdy. "Modern Electrochemistry", Vol 2, Plenum, New York, 1970 chap. 8
- 6.- A.J. Arvia y S. L. Marchiano, "Los Fenómenos de transporte en electroquímica"; CIC, Bs.As. Argentina, Monografía 1 1972
- 7.- J. Newman, *Electroanal. Chem.* 6 (1973) 187
- 8.- C. W. Tobias, M. Eisemberg and C.R. Wilke. *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 359
- 9.- D.H. Geske and A.J. Bard. *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1057
- 10.- E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner. "Interfacial electrochemistry, an experimental approach". Addison-Wesley Pub. Co. (1975) Massachusetts USA
- 11.- R. S. Nicholson and I. Shain. *Anal. Chem.* 36 (1964) 36
- 12.- R. S. Nicholson. *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351
- 13.- M.L. Olmstead and R.S. Nicholson. *Anal. Chem.* 41 (1969) 851
- 14.- A. J. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical Methods, fundamental and applications*, Capitulo 11 pag. 429 John Wiley and Sons. New York 1980. y referencias de este capítulo.

- 15.- A. J. Bard and K. S. V. Santhanam. "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard Ed, Marcel Dekker Inc. N.Y. vol 4 1970
- 16.- A. J. Bard and E. Solon. J. Phys. Chem. 67 (1963) 2326
- 17.- A.T. Hubbard and F. C. Anson, Electroanal. Chem. 4 (1970) 129
- 18.-E. Laviron. Bull. Soc. Chim. France. 3717 (1967)
- 19.-A.P. Brown and F.C. Anson, Anal. Chem. 49 (1977) 1589
- 20.- E. Laviron. J. Electroanal. Chem. 52 (1974) 395
- 21.- J. Schereus and E. Barendrech. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 103 (1984) 205
- 22.- R. Memming. "Processes at Semiconductor Electrodes" in
- 23.- R. Gomer, J. Chem. Phys. 66 (1977) 4413.
- 24.- G. W. Castellan. "Physical Chemistry" Addison-Wesley Pub. Com. Inc. Massachusetss. 1971
- 25.-R. Reineke and R. Memming. J. Phys. Chem. 96 (1992) 1310
- 26.- R. Parson in "Equilibrium Properties of Electrified Interfaces" in Modern Aspects of Electrochemistry, J. O'M. Bockris, Ed. Butterworths Scientific Publications, London Vol 1 p. 103
- 27.-A.J. Bard, R. Memming and B. Miller. Pure and Appl. Chem. 63 (1991) 559
- 28.- A.J. Nozik. Ann. Rev. Chem. 29 (1978) 189
- 29.- I. V. Gurevich and U. Akoulevich. "Semiconductor Photoelectrochemistry". Plenum Publishing Corporation. N.Y. 1986.
- 30.- S. M. Sze. in Physics of Semiconductor Devices. Wiley Interscience, New York, 1979, p. 370
- 31.- R. Memming. J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 785
- 32.- R. Memming, R. Reineke and D. Meissner. "Investigations of the kinetics of charge tranfer reactions in photoelectrochemical solar cells" in European Symposium on Optical Materials Technology for Solar Energy Conversion. Toulouse, France. April 1992

- 33.- H. Gerischer. *Z. Phys. Chem.* 26 (1960) 223
- 34.- R. Memming. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 353
- 35.- A. J. Bard. *Science.* 207 (1980) 139
- 36.- D. Meissner and R. Memming. *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 799
- 37.- R. Reineke and R. Memming. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1317
- 38.- H. U. Harten, *J. Phys. Chem.* 14 (1960) 220
- 39.- R. Memming. "Photoelectrochemical Solar Energy Conversion" in *Topics in Current Chemistry.* Vol 143 (1988) 79
- 40.- R. Memming. *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 117

CAPITULO 3. EXPERIMENTAL

3.1.- Drogas y Reactivos.

3.1.1.- Solventes

3.1.1.1.- Cloruro de Metileno (CM), 1,2 dicloroetano (DCE)

Se utilizó solventes Sintorgan HPLC los que fueron purificados siguiendo el método recomendado por "The Commission for Purification of Solvents for Electroanalysis" de la IUPAC¹⁻². El procedimiento es el siguiente : se lava el solvente tres veces con ácido sulfúrico concentrado, o bien hasta que este último no adquiera una coloración amarillenta. Luego se lava repetidas veces con agua tridestilada hasta que esta no muestre acidez al tornasol, posteriormente se lava con carbonato de sodio diluido y nuevamente varias veces con agua. El solvente así tratado se deja toda noche en contacto con sulfato de calcio anhidro (Fluka AG) y luego se destila a presión atmosférica, bajo corriente de nitrógeno de alta pureza y en la oscuridad (debido a que la presencia de la luz lo descompone lentamente). El destilado se recibe sobre tamices moleculares de 3 Å (Merck), en ausencia de luz y ambiente de nitrógeno. Finalmente, el solvente se destila pocas horas antes de su uso. En todos los procedimientos de destilación se desecha el diez por ciento inicial y final recogiendo la fracción más pura.

Como criterio de pureza se utilizó el punto de corte del solvente, esto es, la longitud de onda en la que el líquido presenta absorbancia igual a la unidad en la zona del espectro

ultra violeta, frente a agua como referencia y en celdas de un centímetro de paso óptico³.

En la figura 1 se muestra el espectro ultravioleta del 1,2 dicloroetano purificado. El punto de corte coincide con el informado en ref 2.

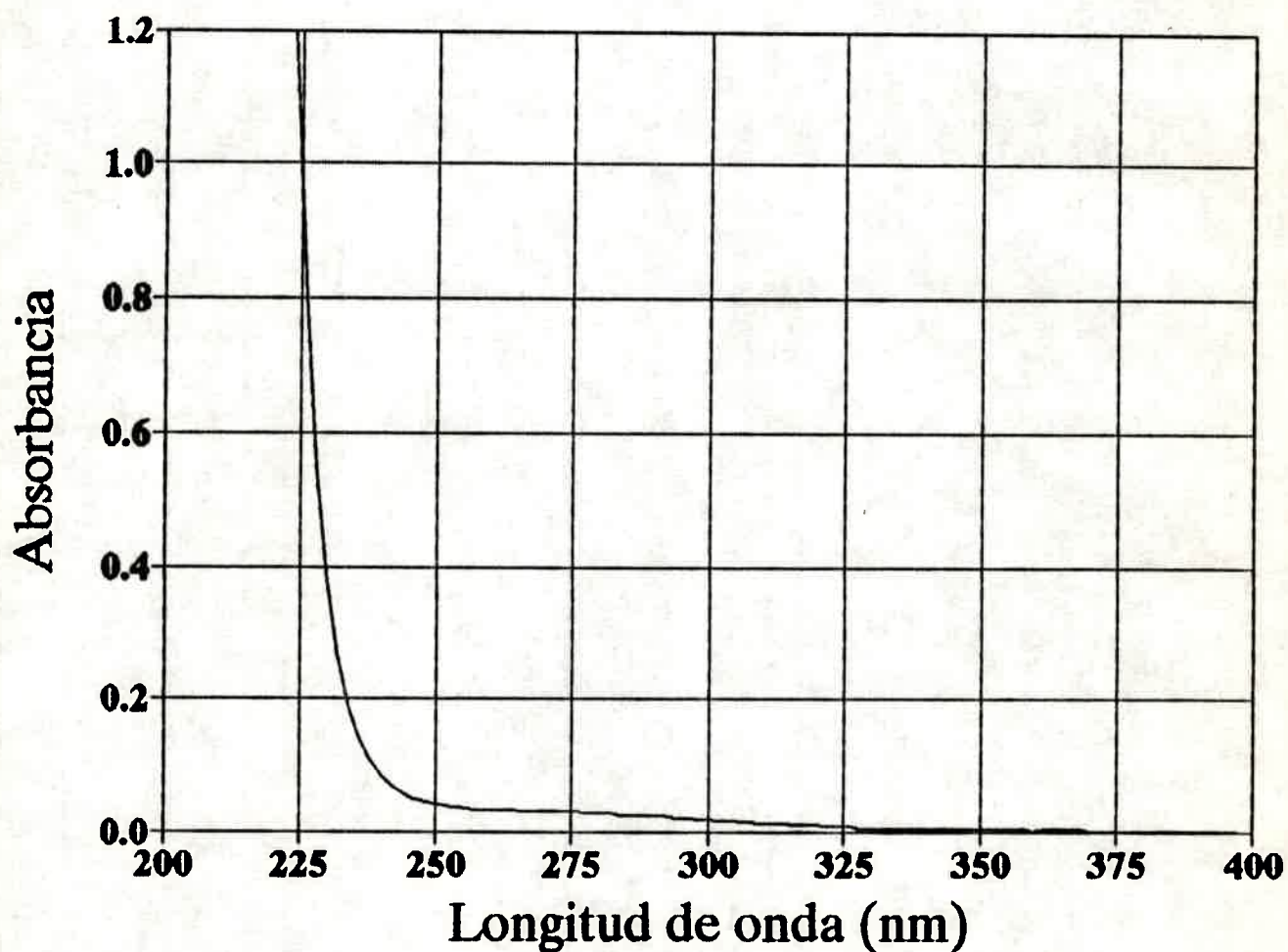


Figura 1: Espectro ultravioleta-visible de DCE. Paso óptico 1 cm, referencia agua

3.1.1.2.- Acetonitrilo (ACN), Cloroformo (CF).

Se utilizó solventes Sintorgan de grado HPLC. Estos solventes se usaron sin mayor purificación en experiencias fotoelectroquímicas, solo se eliminó el oxígeno disuelto mediante la saturación con nitrógeno puro por espacio de dos horas. Esto último es absolutamente necesario dado el carácter de alta oxidabilidad de los compuestos carotenoides con los que se trabaja⁴⁻⁵.

3.1.1.3.- Agua

El agua tridestilada utilizada se obtiene en el laboratorio por destilación sobre permanganato de potasio alcalino y redestilación en un sistema adaptado a tal efecto. Antes de utilizarse se la libera de oxígeno por medio de saturación con nitrógeno de alta pureza.

3.1.2.- Electrolitos Soporte.

En las experiencias de electroquímica en fase no acuosa de los carotenoides se utilizaron hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HFFTBA), hexafluorofosfato de tetraetilamonio (HFFTEA) y perclorato de tetraetil amonio (PTEA). Los dos primeros son producidos por Fluka A.G., de grado polarográfico, y se usaron sin mayor purificación, guardándose bajo vacío en desecador.

El PTEA se preparó de la siguiente manera.⁶⁻⁷ Se mezclan cantidades equimolares de solución acuosa saturada de bromuro de

tetra butil amonio (Fluka A.G.) con ácido perclórico (Carlo Erba RP) al 50 %, obteniéndose un precipitado blanco; luego se agrega agua tridestilada fría y se agita vigorosamente para homogeneizar la mezcla y completar la reacción. Se filtra el precipitado, se lava repetidas veces y se secan los cristales en estufa de vacío a 80 °C. Una vez seco se recristaliza desde n-hexano y acetato de etilo según el siguiente procedimiento : se disuelven los cristales en la menor cantidad posible de acetato de etilo y se deja el sistema a reflujo durante una hora, luego se agrega n-hexano gota a gota hasta que se presenta una turbiedad constante. Se deja entonces enfriar durante 24 horas, se obtienen así cristales en forma de agujas blancas las que se filtran y se lavan con acetato de etilo frío. Por último los cristales se secan en estufa de vacío por a 100 °C.

En los estudios de fotoelectroquímica en fase acuosa se utilizó como electrolito soporte perclorato de sodio (Merk) grado polarográfico.

En todas las soluciones preparadas la concentración de electrolito soporte fue 0.1 M

3.1.3.- Reactivos.

En la Figura 3 del capítulo 1 se muestran los compuestos estudiados durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

Se utilizó β -Caroteno (β C) sintético^B Fluka AG. que se almacenó en una ampolla de vacío a -20 °C y se sacaba a medida que se necesitaba. El β -Caroteno se purificaba pocas horas antes de su

uso por medio de cromatografía en columna de sílica gel (Merck 70-230 mesh) usando para eluir tanto CM como DCE. La pureza se analizó por medio de cromatografía en capa fina (solvente Cloroformo, $R_F = 0.65$). La muestra se consideraba pura si presentaba una sola mancha cuando las placas se revelaban a la luz ultravioleta⁹. La concentración de las soluciones preparadas se estableció mediante espectroscopía ultra violeta-visible¹⁰. En la Figuras 2a y 2b se muestra un espectro de β -Caroteno ($\text{Log } \epsilon_{452\text{nm}} = 5.18$) en DCE y el gráfico de la ley de Lambert-Beer correspondiente.

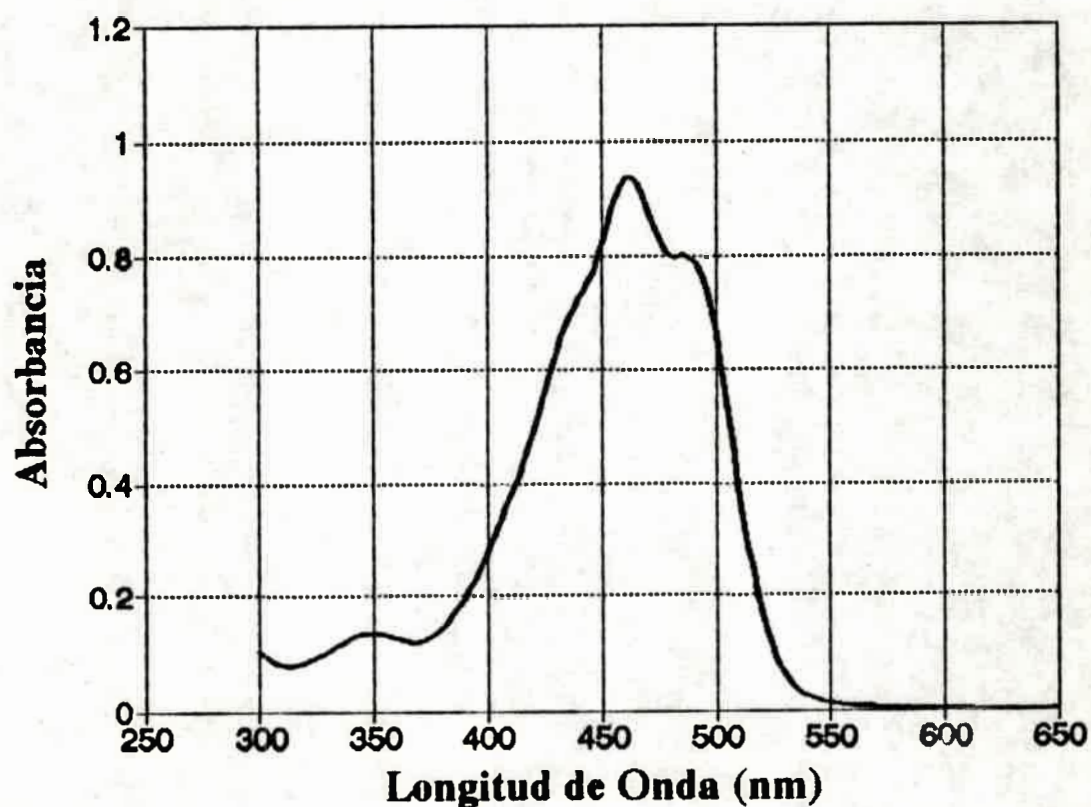


Figura 2a : Espectro UV-visible de β C en DCE. Paso óptico 1cm.
 $[\beta\text{C}] = 6.3 \times 10^{-6} \text{ M}$

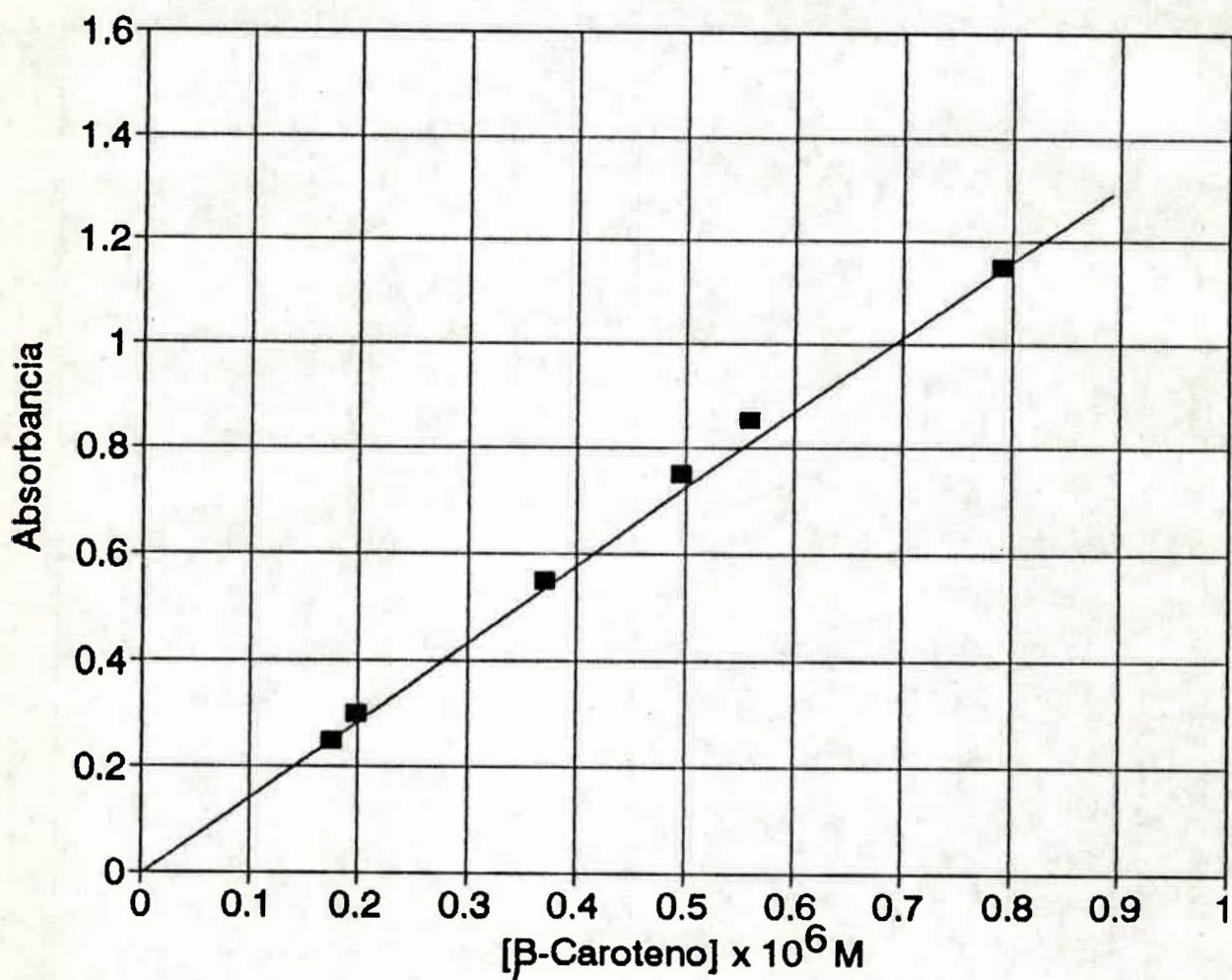


Figura 2b : Ley de Lambert-Beer para β C en DCE.paso óptico 1 cm.
 $\lambda = 452 \text{ nm.}$

Los compuestos 7'-apo-7'-(4-aminofenil)- β - Caroteno (AF β C) y 5-(4-fenilacetamida)-10,15,20- tetraparatolilporfirina (PATTP) no son drogas comerciales y su síntesis y purificación se ha realizado en el "Center for the Studies of Early Events in

Photosynthesis" de la Universidad del Estado de Arizona (EE.UU.) por el grupo que dirigen los Doctores D. Gust, T. Moore y A. Moore¹¹ con el cual existe un convenio de colaboración.

El AF β C obtenido de la fuente mencionada, se guardo en igual forma que el β -Caroteno y es se purificó por cromatografía preparativa de capa fina sobre silica gel, utilizando para eluir una mezcla de cloroformo-metanol 95/5 v/v. En estas condiciones el compuesto posee un Rf de 0.52 a temperatura ambiente

El PATTP se utilizó tal como fue recibido, tomando similares recaudos en el almacenaje.

Los reactivos restantes fueron todos de grado analítico y se los utilizó sin purificaciones adicionales.

3.2.- Celdas Electroquímicas y Fotoelectroquímicas.

En la Figura 3 se muestra un esquema de la celda utilizada en la técnica de voltametría de barrido lineal de potencial. Se trata de un diseño de celda que permite minimizar la gran caída óhmica que se produce cuando se emplean solventes no acuosos. Además es cerrada lo que permite evitar la condensación de humedad, manteniendo un ambiente continuo de nitrógeno en su interior, ya que la mayor parte del trabajo experimental se realizó a una temperatura de 0°C. Se eligió esta temperatura dado que se observó experimentalmente que los carotenoides son más estables en ella que a temperatura ambiente. De esta manera se obtuvieron datos reproducibles.

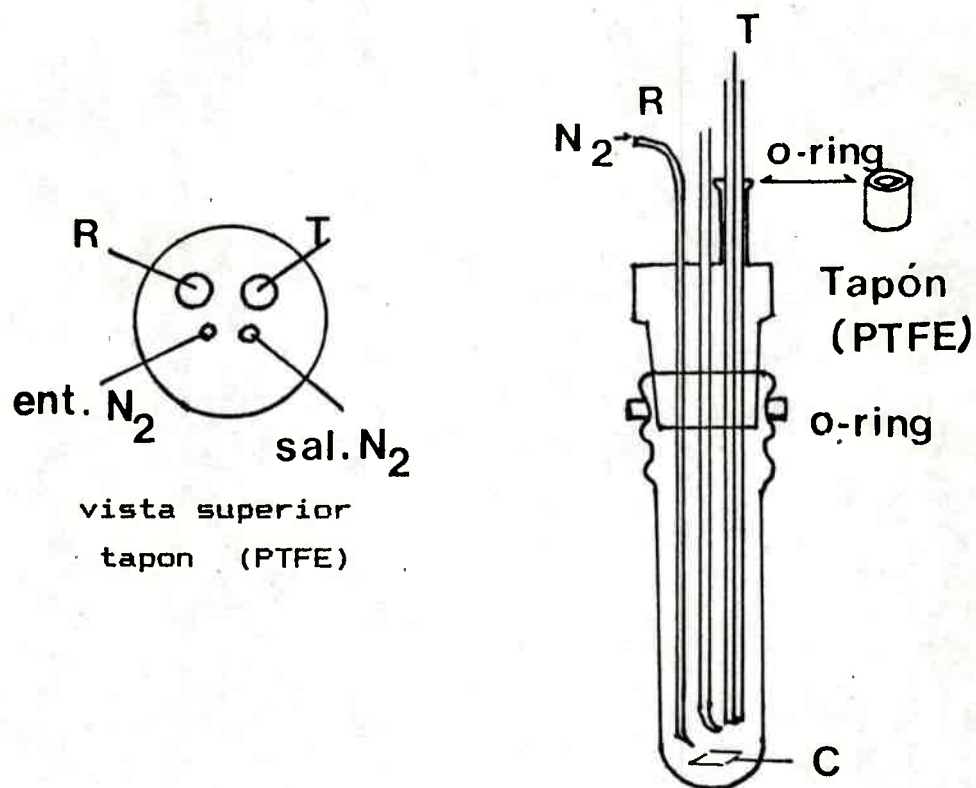


Figura 3: Celda para estudios de voltametría cíclica; T = electrodo de trabajo, R = referencia; C = contra electrodo

Se trata de una celda convencional de tres electrodos de 2.5 cm de diámetro interno, construida de vidrio Pyrex . El cuerpo de la celda es alargado, de tal forma que al introducirla en el baño termostático se asegure que toda la solución se halle a la misma temperatura. El contra electrodo (una lámina de platino de 5 cm² de área) se ubica en forma paralela al electrodo de trabajo. Esta disposición hace que el campo eléctrico sea homogéneo y lineal, lo que contribuye a minimizar la caída óhmica.

El cabezal de la celda se construyo en Teflón (PTFE) y por su interior acceden a la solución de electrólisis el electrodo de trabajo, el capilar de Luggin-Haber del electrodo de referencia y los tubos de vidrio correspondientes a la entrada y salida de nitrógeno.

Para pequeños volúmenes de solución se utilizó la celda mostrada en la Figura 4. También se empleo como celda de blanco en los experimentos en que se analizó la formación de películas sobre los electrodos base. El compartimento del contraelectrodo (una lámina de acero inoxidable) y el de trabajo estan separados mediante un tapón de papel de fibra de vidrio (b).

En las experiencias de electrólisis a potencial controlado se uso la celda mostrada en la Figura 5. Esta celda tiene un volumen de 6 ml y el compartimento del contraelectrodo está separado del de trabajo por un tapón de fibra de vidrio a fin de evitar la probable contaminación con sustancias producidas en el cátodo durante la experiencia.

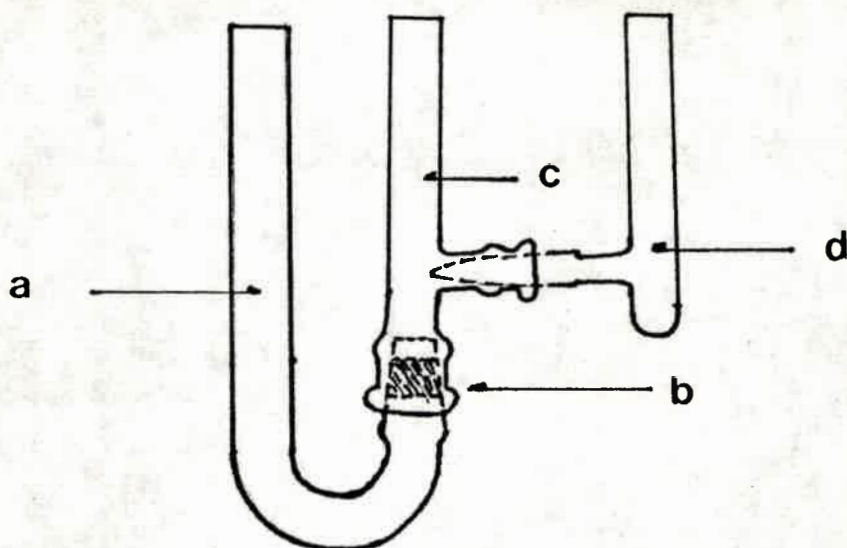


Figura 4: Celda de pequeños volúmenes; a) compartimento de contra electrodo; b) tapón de fibra de vidrio; c) comportamiento de electrólisis; d) compartimrnto electrodo de referencia.

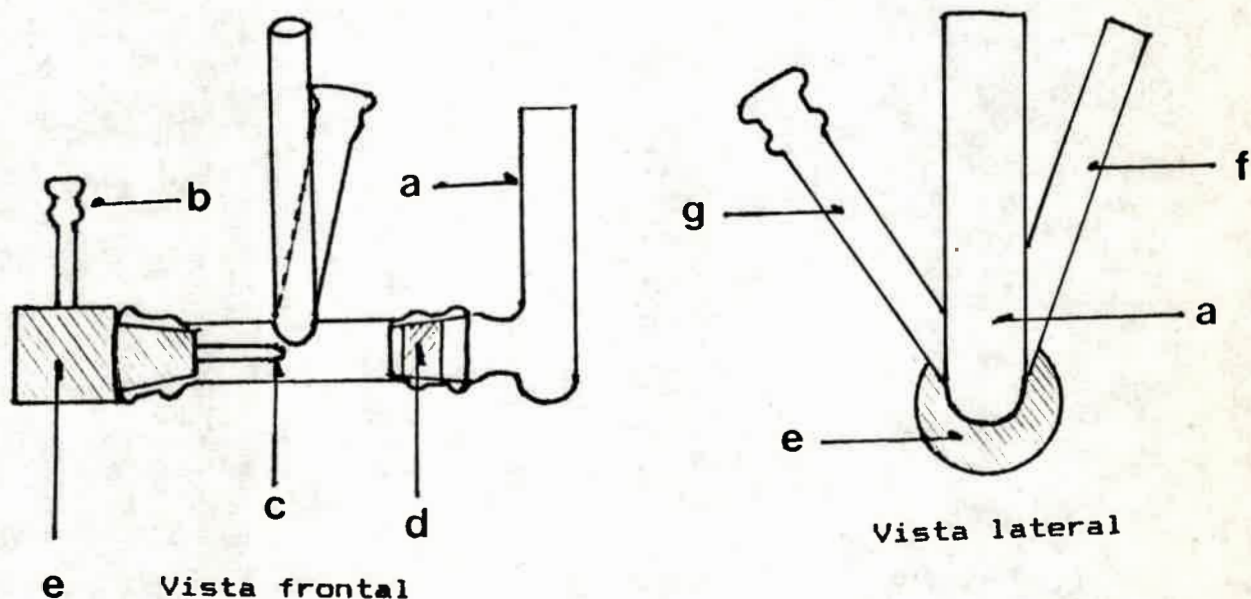


Figura 5 : Celda para electrólisis a potencial controlado; a) compartimento de contraelectrodo; b) adaptador electrodo de referencia; c) capilar de Luggin-Haber; d) tapón de fibra de vidrio; e) adaptador de teflon; f) compartimento de electrólisis; g) acceso para electrodo de control.

Esta celda posee la ventaja de que por el tubo lateral (g) se puede introducir un electrodo de control y de esta manera realizar técnicas electroanalíticas a tiempos regulares de electrólisis. El transporte de masa hacia el electrodo se realiza haciendo girar el mismo por medio de un motor de velocidad regulable.

En fotoelectroquímica se utilizó la celda mostrada en la Figura 6. Se trata de una celda normal de tres electrodos, en la que el electrodo de trabajo puede ser convenientemente iluminado, por medio de un haz colimado de área conocida obtenido mediante un sistema de lentes. Esto se especifica en la descripción del sistema fotoelectroquímico completo en la sección 3.5.

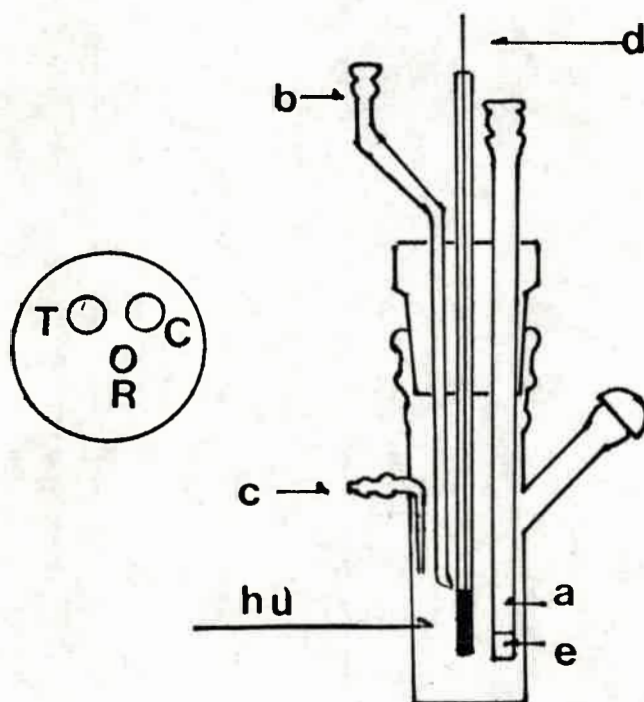


Figura 6: Celda de fotoelectroquímica. a) compartimento de contra electrodo (C); b) adaptador electrodo de referencia (R); c) acceso de N₂; d) contacto de electrodo de trabajo (T)

3.3.- Electrodo

3.3.1.- Electrodo de trabajo.

3.3.1.1.- Electrodo utilizado en electroquímica convencional.

En las técnicas electroquímicas se utilizaron como materiales de electrodo de trabajo principalmente oro y platino.

Los electrodos de platino policristalino se construyeron en forma de disco insertos en vidrio Pyrex de área geométrica de 0.215 cm^2 . Antes de ser utilizados se los pulen con alúmina Fisher de $0.3 \mu\text{m}$ y se colocan en un lavador ultrasónico por espacio de 5 minutos. Luego son introducidos en una celda electroquímica conteniendo H_2SO_4 1M donde son sometidos a ciclos repetitivos entre los límites de potencial correspondientes a la evolución de hidrógeno y oxígeno. Los ciclos se realizan a una velocidad de barrido de potencial de 0.1 V/s hasta que se obtiene un voltograma estable¹². El electrodo se retira de la celda, se enjuaga con agua tridestilada y se coloca en estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de 20 minutos.

Los electrodos de oro se construyeron insertando un alambre de 0.5 mm de diámetro en un cuerpo de Teflon unido a un vidrio Pyrex. La técnica de pretratamiento que aseguró resultados repetitivos en la electrooxidación de carotenoides es la siguiente:

Los electrodos pulidos con alumina ($0.3 \mu\text{m}$) se sumergen en ácido nítrico caliente por espacio de tres minutos. Luego de lavarlos convenientemente con agua tridestilada se los deja en corriente de vapor de agua durante treinta minutos y se los

transfiere a una celda de electrólisis que contiene una solución de ácido perclórico 1M. Luego se realizan ciclos repetitivos de potencial entre -0.4 y +1.4 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. El proceso se detiene cuando se obtiene un voltagrama característico de oro en este medio¹². Luego los electrodos son lavados nuevamente con agua tridestilada y se someten a ultasonido en agua, para finalmente secarlos en corriente de nitrógeno¹³.

3.3.1.2.- Electrodos utilizados en fotoelectroquímica. Preparación y caracterización de los fotoelectrodos .

Se ensayaron distintos métodos para inmovilizar el sustrato sobre varios materiales (oro, carbono vítreo, y electrodos de oxido de estaño dopados con indio (ITO) semitransparente de alta conductividad eléctrica¹⁴⁻¹⁵), ya que existen antecedentes de la actividad fotorredox de electrodos modificados por deposición de películas orgánicas e inorgánicas sobre conductores electrónicos¹⁶. La función trabajo electrón del oro es 5.1 eV¹⁷ y la de ITO 4.7 eV¹⁸, mientras que la de carbono vítreo no se halló en la bibliografía.

Una de las ventajas que posee este tipo de inmovilización de sustancias electroactivas es que permite el análisis en cantidades aún menores de 10^{-8} moles/cm². Por otra parte permite distinguir los procesos superficiales de aquellos que ocurren en solución (difusión, reacciones homogéneas). Los métodos utilizados fueron :

1.- Por simple adsorción del sustrato por inmersión del electrodo en soluciones adecuadas.

2.- Deposición de un pequeño volumen de solución de sustrato sobre el electrodo y posterior evaporación del solvente en corriente de nitrógeno. Este método fue el seleccionado finalmente y usado principalmente con ITO. Como ha sido mencionado en el capítulo 2, el alto nivel de dopante hace que este semiconductor sea degenerado¹⁹ y por lo tanto se comporte como un metal. La características de este material se dan a continuación²⁰⁻²¹.

Resistividad (Ω cm) = 3.7×10^{-4}

Densidad de portadores (n) (cm^{-3}) = 7.56×10^{20}

Band gap (eV) = 3.75

Función trabajo electron (eV) = 4.75

Transmitancia entre 400 y 1000 nm = 0.9

3.- Por formación de una película por ciclado voltamétrico repetitivo (ver ítem 4.1.3.3 del cap. 4). Este caso es muy interesante debido a que los electrodos así modificados ofrecen amplias expectativas en cuanto a las propiedades fotorredox. Se han detectado fotocorrientes y fotopotenciales cuando se los ilumina en presencia de aceptores de electrones²², sin embargo presenta la dificultad de que la estructura del material depositado aún no se conoce.

Los electrodos preparados por alguno de los métodos mencionados fueron luego caracterizados por métodos espectroscópicos y electroquímicos .

El procedimiento finalmente utilizado, para el caso del β -Caroteno, fue el siguiente : Se depositan 50 μ l de una solución 2 mM del sustrato orgánico en DCE sobre electrodos base (ITO) de 4

cm² de área y el solvente se evapora en corriente de nitrógeno a temperatura ambiente, produciéndose de esta forma electrodos cubiertos con 13.4 µgr/cm² del compuesto carotenoide. Como la densidad del β-Caroteno es de 1 gr/cm³ se obtiene una película de espesor en promedio de 140 nm. El espectro de absorbancia de estos electrodos es similar a la del sustrato en solución (Figura 7).

Por el contrario, cuando se utilizaron electrodos de mayor espesor con el fin de analizar el efecto de este último parámetro sobre la producción de fotocorrientes, los espectros fueron anómalos, la banda se ensancha, como ocurre con los agregados. En la Figura 8 se muestra un voltagrama de β-Caroteno depositado sobre un electrodo de CV por el método 2 en ACN-HFFTBA 0.1 M. Como se observa el voltagrama es irreversible como se espera para este solvente²³. Se utilizó ACN ya que el sustrato es insoluble en el mismo.

Si bien tres tipos de material de electrodos fueron utilizados en las experiencias fotoelectroquímicas, aquí se muestran principalmente los resultados para ITO, ya que la respuesta encontrada fue similar en los otros casos y la mejor caracterización y reproducibilidad se obtuvo con este electrodo.

Se tiene, por lo tanto, un semiconductor orgánico²⁴ (el sustrato) sobre un conductor electrónico (el electrodo base), la union formada debería ser del tipo óhmica dado que los compuestos utilizados se comportan como semiconductores del tipo p²⁵⁻²⁶. Los electrodos construidos se colocan en la celda fotoelectroquímica para su estudio con diferentes variables²⁷, y se los ilumina siempre de frente, es decir que la luz incide primero en la interfase semiconductor-solución.

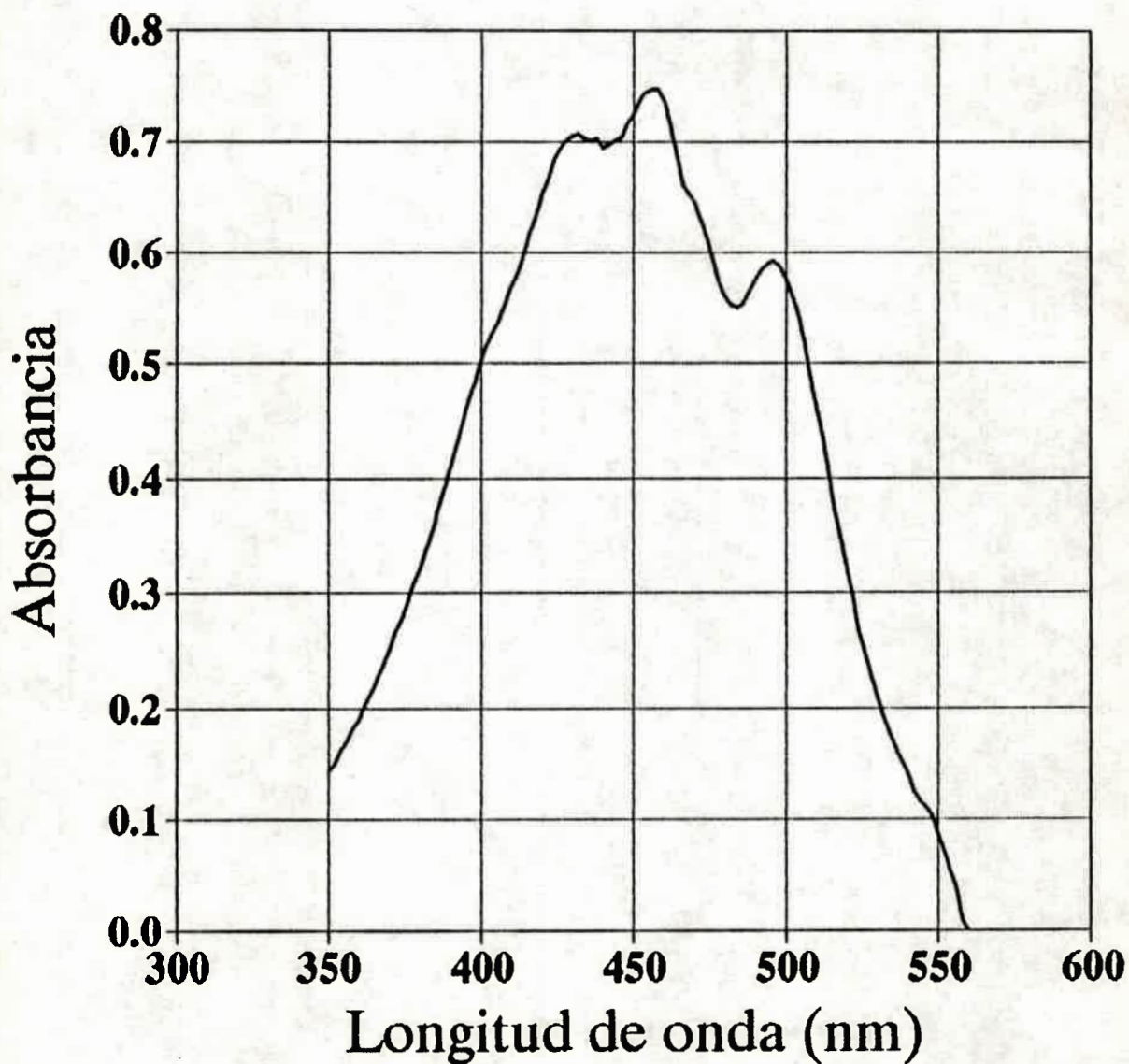


Figura 7 : Espectro de absorción de β -Caroteno depositado sobre ITO (para detalles ver texto)

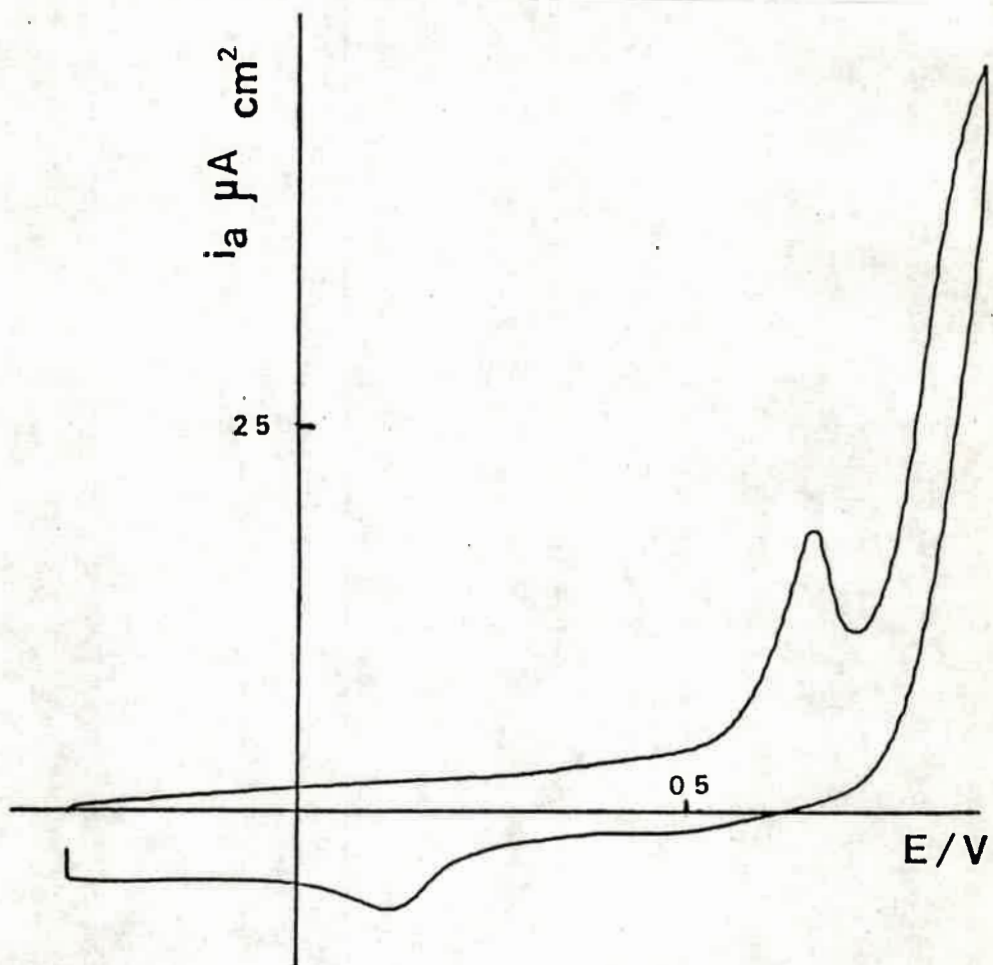


Figura 8 : Voltagrama de Oxidación de β -Caroteno Adsorbido sobre Electrodo de C.V. en acetonitrilo-HFFTBA; $v = 100$ mv/s . Area = 0.072 cm^2 .

3.3.2.- Electrodo de referencia.

En todas las experiencias electroquímicas y fotoelectroquímicas se uso la interfase de calomel saturado acuoso (ECS) como electrodo de referencia. Su esquema, juntamente con los detalles de sus componentes se muestra en la Figura 9. El tubo lateral es el puente salino constituido por agar y nitrato de potasio 3%, el que debe renovarse periódicamente. El electrodo se une al capilar de Luggin-Haber mediante un sistema de juntas esmeriladas.

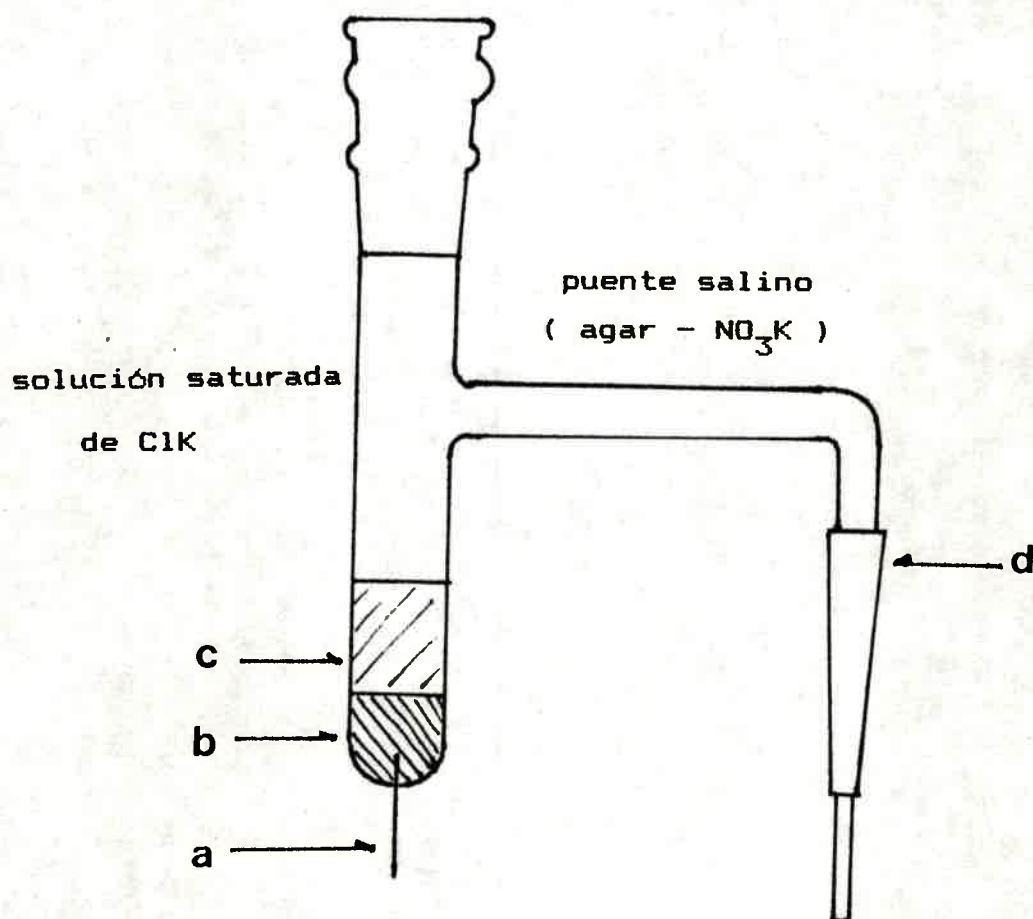


Figura 9: Electrodo de referencia (calomel saturado). a) contacto de Pt; b) mercurio; c) pasta de calomel; d) tubo lateral con junta esmerilada.

Estos electrodos, contruidos en el laboratatorio, son controlados periódicamente frente a similares producidos por PAR (Princeton Applied Research) las diferencias en el valor de las lecturas de potencial son del orden de ± 1 mV.

3.3.3.- Contraelectrodos.

Como contraelectrodos se utilizaron láminas de platino o alambres enrollados del mismo material, de área grande relativa al electrodo de trabajo. En las experiencias de electrólisis a potencial controlado se utilizó una lámina de acero inoxidable.

3.4.- Instrumental Electrónico.

3.4.1.- Potenciostatos.

Se utilizaron los potenciostatos M5 LYP Electrónica y EG & G Princeton Applied Research PAR 273. Ambos cuentan con salida analógica para registrador u osciloscopio, y el último tiene la posibilidad de que los datos sean adquiridos en forma digital mediante un computador personal. En estos potenciostatos es posible compensar la caída óhmica mediante retroalimentación positiva²⁸.

Para experiencias fotoelectroquímicas se utilizó un potenciostato de nivel de ruido bajo, alimentado con baterías, Huntington Instruments. Este instrumento posee una sensibilidad de 0.1 pA.

3.4.2.- Generador de Funciones.

El potencióstato-galvanostato PAR 273 posee un generador de funciones propio, no obstante tiene la posibilidad de ser programado mediante una señal externa. Para el potencióstato M5 se utilizó un generador de funciones LYP Electrónica con pendientes posibles de 10^{-3} a 10^3 V/s con linealidad de 0.1 %. En ambos casos se pueden realizar ciclos triangulares simples y repetitivos de potencial con tiempos de espera programados.

3.4.3.- Amplificador Sensible a Fase.

Para la adquisición de datos de fotocorrientes y fotopotenciales se utilizó luz modulada por un sector rotante, y la señal generada por la celda de fotoelectroquímica se analizó mediante un amplificador sensible a fase (amplificador Lock-in), EG & G Princeton Applied Research PAR 5210, con banda de frecuencia de 0.5 Hz a 1 KHz y resolución de 0.01 pA en corriente, y 0.1 μ V en potencial. El uso de esta técnica de adquisición de datos es necesaria dado que la relación señal/ruido de los datos analizados fue muy baja.²⁹

El fundamento del funcionamiento de este instrumento radica en que es capaz de reconocer una señal eléctrica en fase con una referencia establecida, esa señal se filtra de todo otro componente ajeno a la frecuencia de referencia y se amplifica con ganancia de 1×10^{11} .

3.4.4.- Registradores.

En las experiencias de voltametría cíclica se utilizó un registrador X-Y Hewlett Packard 7035-B con rango de entrada de potencial de 0.4 mv hasta 4 voltios con linealidad de 0.1 %.

En las experiencias de rendimiento faradaico y fotoelectroquímica se utilizó un registrador x-t Radiometer Copenhagen modelo REC 61 servograph de canal simple, con escala de 10 μ V/cm hasta 500 mv/cm con precisión de 0.2 %.

3.5.- Diseño y Construcción del Sistema Experimental de Medicion de Datos de Fotoelectroquímica.

Para las experiencias fotoelectroquímicas se utilizó un sistema construido en el laboratorio, cuyo diagrama esquemático en bloques se muestra en la figura 10.

Consta esencialmente de un sector rotante mecánico de frecuencia variable, accionado por un motor sincrónico, dotado de bloque de reducción y conectado a una fuente estabilizadora regulable. La frecuencia de rotación fue regulada a 1.5 Hz, con una precisión de 0.05 Hz. La señal de frecuencia para la referencia del amplificador lock-in se obtiene mediante una fotollave construida mediante un LED (en idioma inglés "Light Emitted Diode" diodo emisor de luz) y un fotodiodo. El sistema óptico consta de una lámpara de filamento de tungsteno de 150 w, de intensidad de luz regulable, a través del control de la corriente del filamento, por medio de un amperímetro. El haz es colimado por de una abertura circular de 3 mm de diámetro y

enfocado sobre el electrodo mediante un sistema de lentes, que mantiene la iluminación constante en un área de 0.17 cm^2 . El electrodo de trabajo se halla a una distancia de 35 centímetros de la fuente de luz blanca.

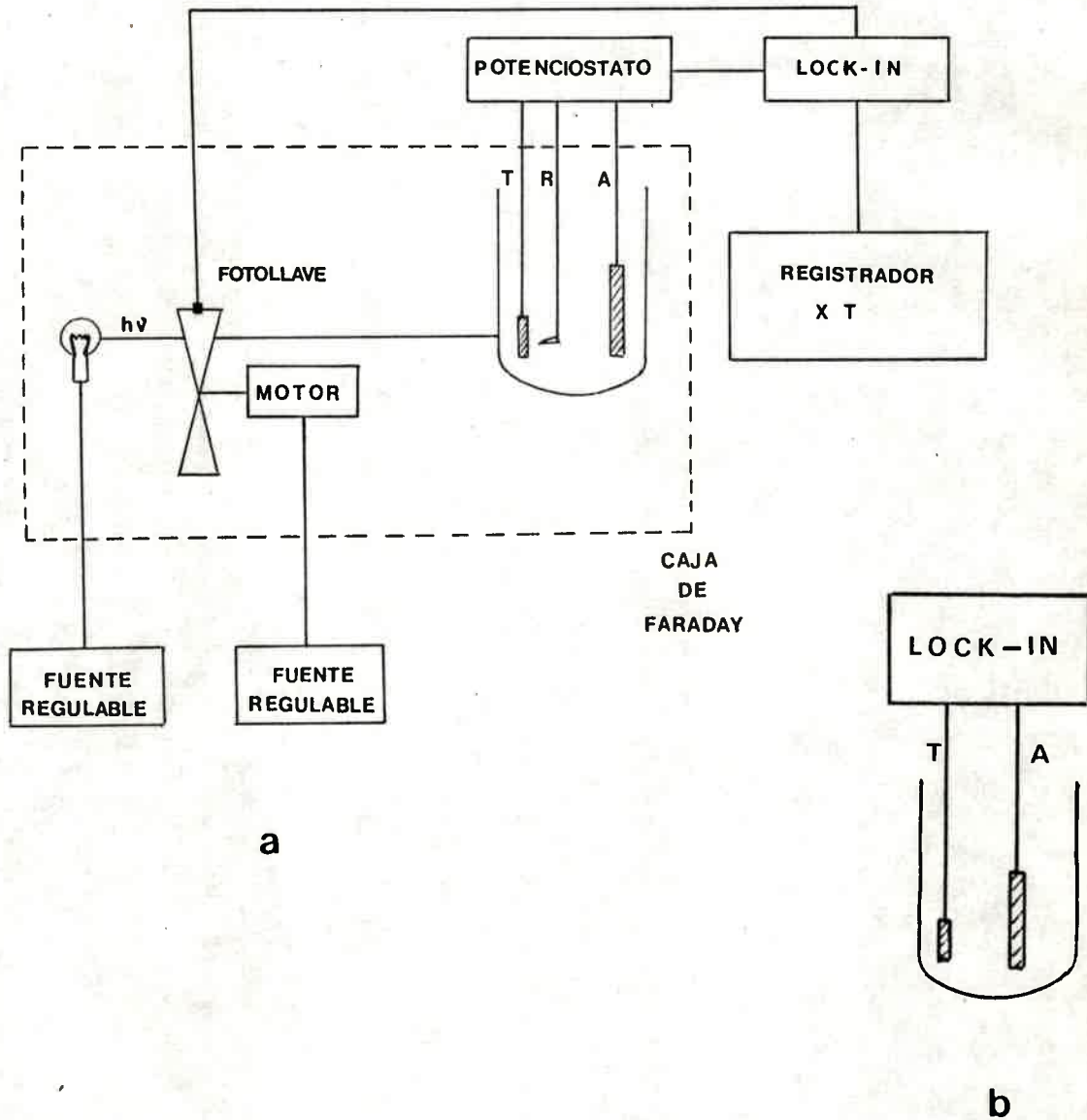


Figura 9: Sistema de adquisición de datos experimentales de fotoelectroquímica. a) Circuito número 1. b) Circuito número 2 (para detalles ver el texto)

Se realizaron mediciones de fotocorrientes de cortocircuito mediante dos electrodos conectados directamente al amplificador sensible a fase (circuito número 1) y experiencias en que el potencial del fotoelectrodo se establece mediante un potencióstato (circuito número 2).

La celda se halla fija sobre un afuste regulable que evita los movimientos convectivos de la solución provenientes de vibraciones. Además la celda permite que la solución contenida en ella se encuentre en un ambiente de nitrógeno permanente.

Para comprobar el funcionamiento del sistema se utilizaron fotoelectrodos de respuesta conocida, los que se producen por pasivación de Fe^{30} . En efecto, se forma una película semiconductor de óxido férrico cuando un electrodo de hierro (99.99 % de pureza) es sometido a un potencial de 0.1 V durante una hora en un buffer de tetraborato de sodio - ácido bórico a $\text{pH} = 8.4$.

Los electrodos así preparados fueron transferidos a la celda de la Figura 9 conteniendo Na_2SO_4 0.5 M - $\text{Na}(\text{OH})$ a $\text{pH} = 13$. La fotocorriente obtenida en función del potencial aplicado se indica en la Figura 10

Estos resultados obtenidos fueron similares a los informados en ref. 30.

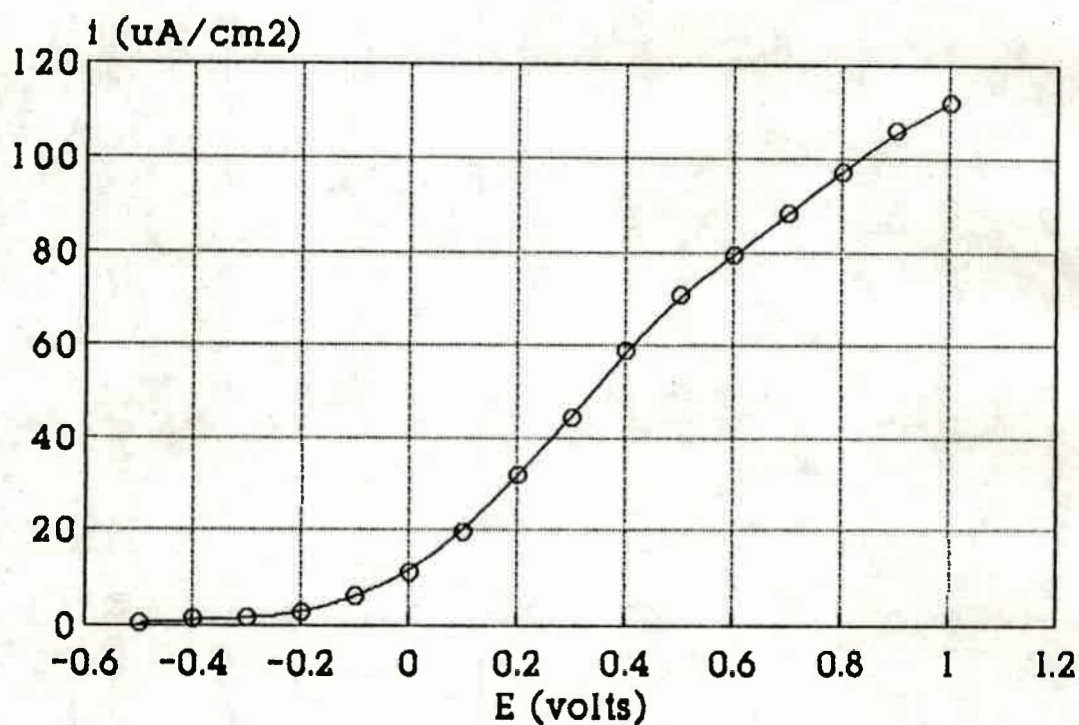


Figura 10: Fotocorriente en función del potencial aplicado de electrodos de oxido de hierro en medio básico

3.6.- Espectrofotómetros

Los espectros UV-visible se registraron con un equipo Cary 17 de doble haz que permite operar entre 186 y 2650 nm, y en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlet Packard 8452, este último permite trabajar entre 180 y 800 nm con resolución de 2 nm.

3.7.- Referencias del Capítulo 3.

- 1.-K. Kadish and J. Anderson. Pure and Appl. Chem. 707 (59) 1987.
- 2.-K. Kadish and J. Anderson. Pure and Appl. Chem. 711 (59) 1987
- 3.- D.J. Pasto and C.R. Johnson, "Organic Structure Determination", Prentice Hall International Inc. Canada (1969).
- 4.- R.C. Mordi, J.C. Walton, G.W. Burton, L. Hughes, K. Ingold and D.A. Lindsay. Tetrahedron Letters. 32 (1991) 4203
- 5.- Ç Güler and F. Tunç. Thermochemica Acta 198 (1992) 141.
- 6.- J. M. Marioli. Tesis Doctoral. Univ. Nac. Río Cuarto 1987.
- 7.- H. E. House, E. Feng and N.P. Peet. J. Org. Chem. 36 (1971) 2371
- 8.- K. Bernhard and H. Mayer. Pure & Appl. Chem. 63 (1991) 35.
- 9.- S.H. Rhodes, A.G. Netting and B. V. Milborrow. Journal of Chromatography. 442 (1988) 412
- 10.- H. Tori and M. Tasumi. J. Phys. Chem. 94 (1990) 227
- 11.- D. Gust and T. Moore Topics in Current Chemistry. 159 (1991) 105.
- 12.- E. Gileadi, E. E. Kirowa-Eisner, J. Pencier. "Interfacial electrochemistry, an experimental approach". Addison-Wesley Pub. Co. (1975) Massachusetts. USA.
- 13.-L. Otero, J.J. Silber and L. Sereno. J. Electroanal. Chem. 319 (1991) 415
- 14.-N. Balasubramanian and A. Subrahmanyam. J. Electrochem. Soc. 138 (1191) 322.

- 15.- H. Haitejema and J.J.H. Elich. *Thin Solid Films*, 205 (1991) 93
- 16.- a) N. Jaeger and D. Schlettwin. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95 (1991) 1526
- .- b) Y. Harima, K. Yamamoto, K. Takeda and K. Yamashita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 1458.
- .- c) Kock-Yee Law. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4229
- .- d) P. Turek, P. Petit, J.J. André, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud and M. Maitrot. *J. Phys. Chem.* 109 (1987) 5119.
- .- e) F. Mizutani, S. Iijima, K. Sasaki and Y. Shimura. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 907.
- .- f) A. T. Royappa and M. F. Rubner. *Langmuir* 8 (1992) 3168.
- 17.- CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. R.C. Weast (CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 72th edn, 1992) pp E-86-87.
- 18.- N. Balasubramanian and A. Subrahmanyam. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 206.
- 19.- A.J. Bard, R. Meming and B. Miller. *Pure and Appl. Chem.* 63 (1991) 596
- 20.- I. Hamberg and C.G. Granquist. *Physical Review B.* 6 (1984) 3240.
- 21.- K. L. Chopra, S. Mayor and D. K. Pandya. *Thin Solids Films.* 102 (1983) 1
- 22.- L. Otero, J.J. Silber and L. Sereno. *J. Electroanal. Chem.*, 319 (1991) 415-422
- 23.- J.L. Grant, V.J. Kramer, R. Ding, and L.D. Kispert, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2151
- 24.- D. Wöhle and D. Meissner. *Adv. Mater.* 3 (1991) 129.

- 25.- A. Diarra, S. Hotchandani, J.J. Max and R. M. Leblanc. J. Chem. Soc. Faraday Trans 2. 86 (1986) 2217
- 26.- Hoshino Y. , Tateishi, K. Journal of Physical Society of Japan 46 (1979) 72
- 27.- A. J. Bard R. Memming and B. Miller. Pure & Appl. Chem. 63 (1991) 569
- 28.-A. J. Bard and L. Faulkner. Electrochemical Methods, fundamental and applications. John Wiley and Sons. New York 1980.
- 29.- U. Stimming. Electrochim. Acta 31 (1986) 415.
- 30.- K. Itoh and J. O'M. Bockris. J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1266

CAPITULO 4 .

RESULTADOS Y DISCUSION, Datos Electroquímicos.

4.1.- Electroquímica de β -Caroteno.

4.1.1.- Voltametría Cíclica

La electrooxidación de β -Caroteno se estudió en soluciones 0.1 HFFTBA en DCE, dado que en cloruro de metileno tanto el sustrato como sus productos de oxidación son menos estables.

En los trabajos citados en el capítulo 2 se emplearon exclusivamente ánodos de platino para la oxidación de β -Caroteno. En este trabajo se describe el efecto del material de electrodo sobre la electrooxidación de β -Caroteno, utilizándose alternativamente Pt policristalino, paladio, oro, carbono vítreo (CV) y carbono vítreo modificado electroquímicamente (CVM).

Cuando se emplea Pt policristalino preparado con el método descrito en apartado 3.3.1. del capítulo 3 se obtiene una respuesta electroquímica muy reproducible. En la Figura 1 se muestra el voltagrama de oxidación del β -Caroteno sobre un ánodo de disco de platino ($A=0.215 \text{ cm}^2$) en DCE.

En el primer hemiciclo de potencial se definen dos picos (denominados picos I y II en la Figura 1). El pico I ($E_p = 0.545 \text{ V}$) ha sido observado y analizado por otros investigadores^{1,2,3} y corresponde a la formación del dication del β -Caroteno (RH_2^{++}), proceso representado por la ecuación 1.

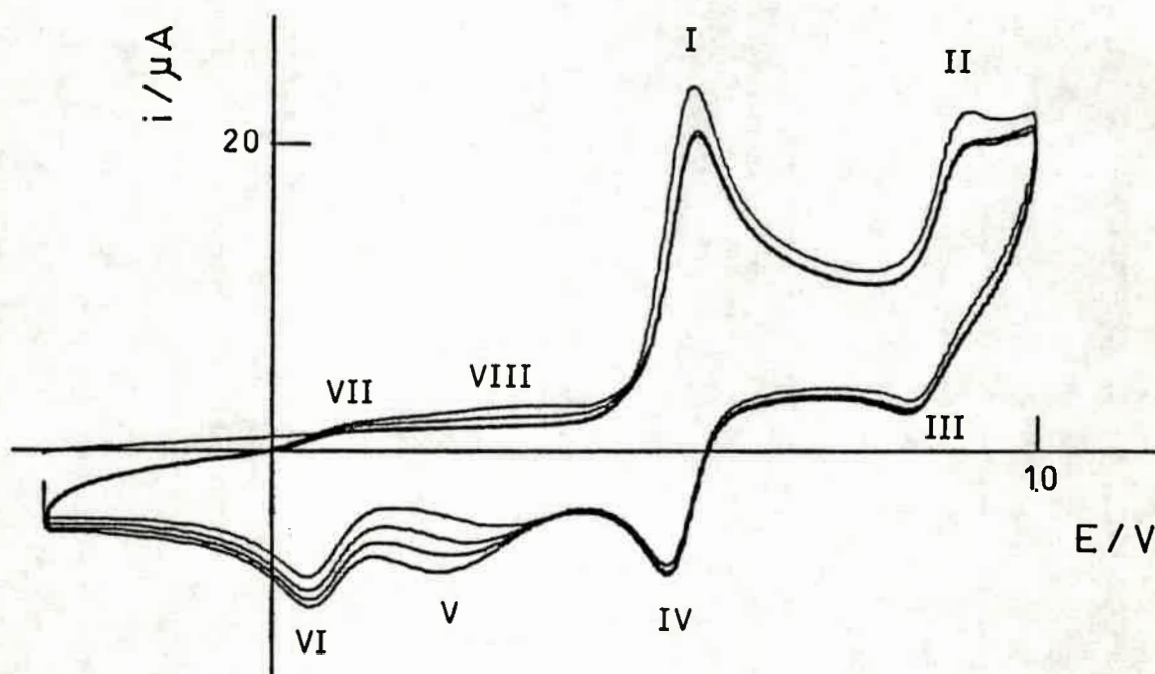


Figura 1 : Voltagrama cíclico de oxidación de β -Caroteno 0.31 mM en DCE con 0.1 M HFFTBA. Electrodo de Platino ($A = 0.215 \text{ cm}^2$), $v = 0.075 \text{ V/seg}$. $T = 273\text{K}$



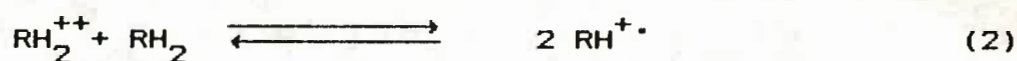
El pico II ha sido observado por otros investigadores^{2,3} pero su naturaleza no ha sido determinada con anterioridad a este trabajo.

Cuando se invierte el signo del barrido de potencial, se observan los picos catódicos III y IV complementarios de los picos II y I respectivamente. También aparece el pico VI, relacionado con la formación del dication. En ciclos repetitivos de potencial se observa el pico VII, contraparte anódica del VI y se define el sistema de picos V-VIII. Todas las experiencias se realizaron con la compensación correspondiente de la resistencia ohmica.

El análisis exhaustivo del sistema de picos I-IV, indica que la separación de los potenciales de pico ΔE_p ($E_{pI} - E_{pIV}$) es de 0.029 ± 0.003 volt, que coincide con el valor teórico para sistemas reversibles del tipo electroquímico electroquímico (EE) en los que $\Delta E^\circ = (E_2^\circ - E_1^\circ) < -0.180V^4$, donde los subindices 1 y 2 corresponden a la primera y segunda transferencia de cargas respectivamente. No hay corrimientos del valor de E_{pI} con la velocidad de barrido (v), hasta valores de $v = 0.3$ V/s.

La existencia de este valor negativo de ΔE° puede ser atribuida, como en el caso de otros polienos⁵, a la gran separación entre los sitios de la carga positiva y el radical, del cation radical formado luego de la primera transferencia de carga heterogénea. Así, la energía necesaria para extraer el segundo electrón es menor que la requerida para el primero, debido a que la repulsión culómbica es baja en el dication, en sistemas donde existe gran separación entre los centros electroactivos.

La presencia de los cationes radicales en estos sistemas es entonces posible si ocurre una reacción homogénea de comproporción (ecuación 2)



Este equilibrio fué propuesto³ debido a la presencia de especies radicalarias en CM y DCE, detectadas por espectroscopía de espín electrónico in situ. Es conocido que, en general, la estabilidad de cationes radicales es mayor en solventes clorados⁶⁻⁷

En los diagramas siguientes se muestran la estructuras electrónicas del dicatión del β -Caroteno, y de su catión radical. Estas estructuras fueron calculadas por Ehrenfreund y col⁸. usando el método semiempírico de Hartree-Fock. El calculo muestra que el catión radical posee una relajación en, al menos, diez átomos de carbono y corresponde a la formación de un polarón, mientras que el dicatión corresponde a dos solitones de espín nulo, cada uno extendido en aproximadamente seis átomos de carbono y separado uno de otro por ocho sitios. Con estas estructuras, el cálculo de la energética de la ecuación 2, en ausencia de efectos de solvatación, determina que la formación de los cationes radicales está muy desfavorecida desde el punto de vista termodinámico, como puede predecirse a partir de los potenciales formales de oxidación.

Por otra parte, se ha demostrado que la existencia de reacciones redox homogéneas, tales como las reacciones de comproporción, no tienen efecto sobre los voltagramas de un proceso EE, siempre que ambas transferencias de carga sean lo

suficientemente rápidas.⁹

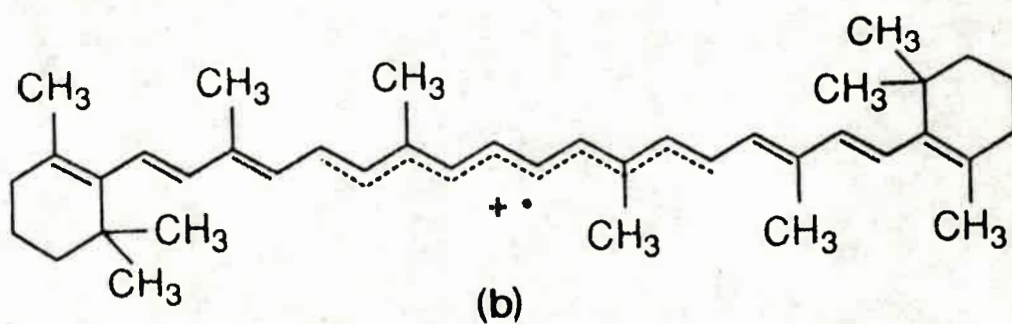
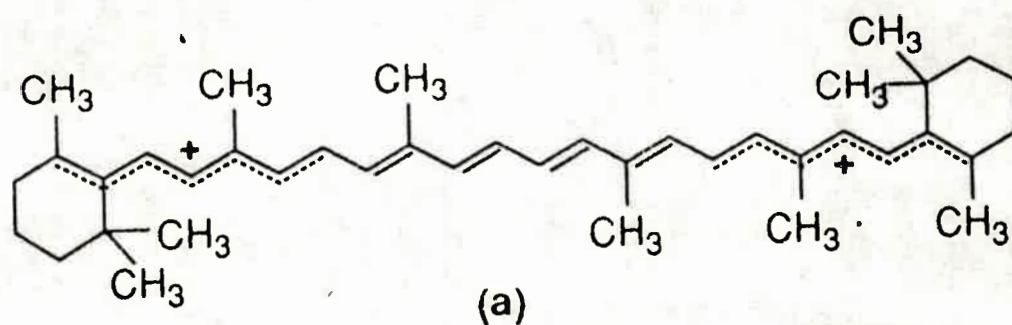


Diagrama de la estructura electrónica de : a) dication del β -Caroteno y b) catión radical

El pico I (Figura 1) fue analizado mediante la variación de la corriente de pico ($i_p I$) en función de la velocidad de barrido de potencial (Figura 2), y con la concentración de sustrato (Figura 3). Como se puede observar, la corriente de pico varía linealmente con la raíz cuadrada de v en el rango informado. Este comportamiento coincide con el teórico para sistemas reversibles con control difusional¹⁰ (ver ítem 2.3.4.2. cap 2)

Por otra parte $i_p I$ tiene una dependencia lineal con la concentración inicial de β -Caroteno en el rango de concentraciones entre 0.01 y 2.5 mM. Esto se muestra en la Figura 3. Sin embargo, la relación i_{pIV}/i_{pI} calculada según el método de Nicholson¹¹ con un potencial de inversión $E_\lambda = E_p I + 0.150V$, es menor que la unidad y aumenta con el incremento de la velocidad de barrido: alcanza un valor de 0.9 a 0.3 V/s (Figura 4) y de 1 a 20 V/s. Estos valores, y los de ΔE_p son muy sensibles a la pureza del sistema solvente-electrolito soporte, como así también del sustrato. La variación de la relación de picos i_{pIV}/i_{pI} indicaría la existencia de una reacción química posterior, acoplada a la transferencia de cargas. Esto sería la causa de la existencia de los sistemas de picos VI/VII, V/VIII y probablemente II/III. En la Figura 4 se muestra la variación de la relación i_{pII}/i_{pI} con la velocidad de barrido, razón que decrece a medida que v aumenta: el pico II prácticamente no se detecta a 20 V/s.

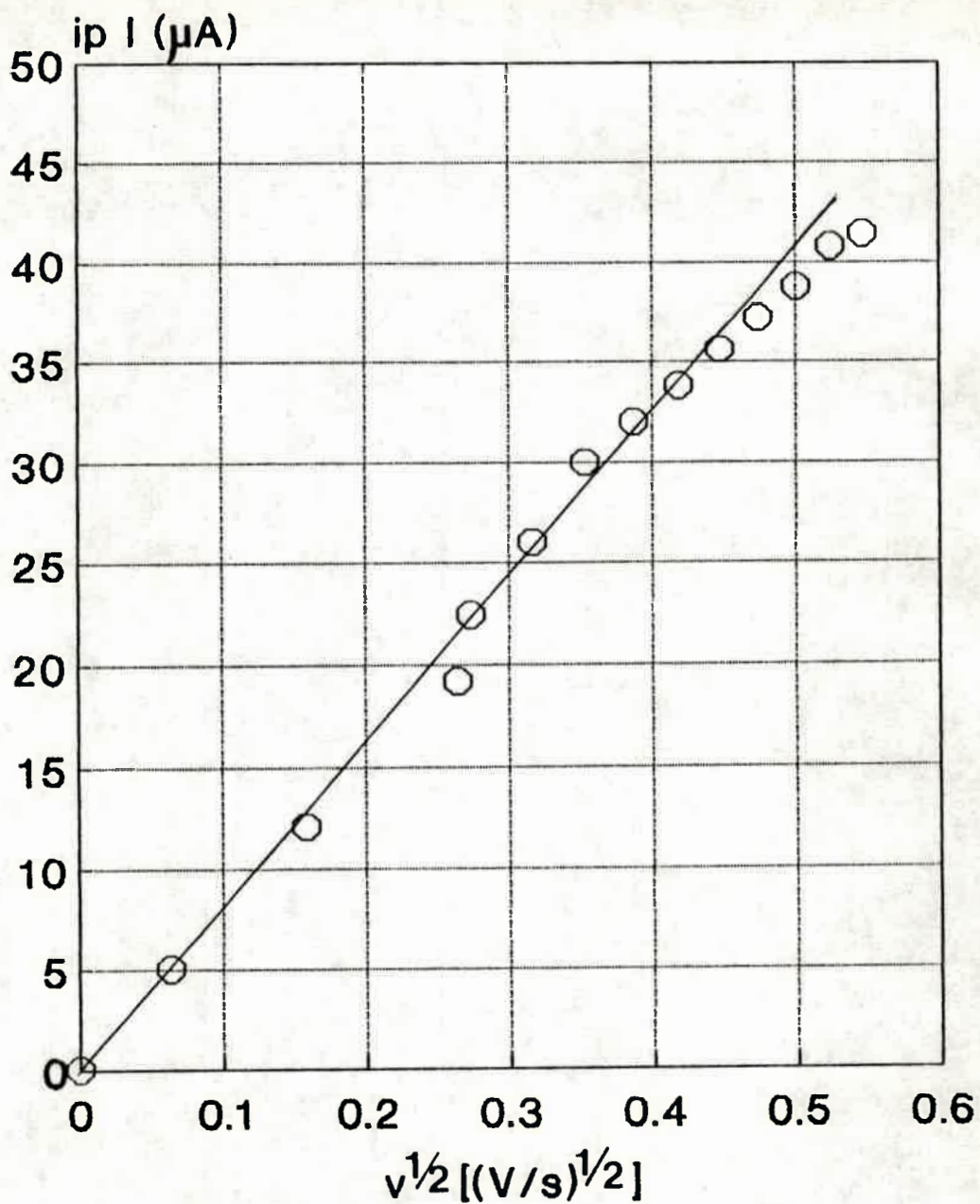


Figura 2 : Variación de la corriente de pico I con la velocidad de barrido de potencial en las condiciones de la Figura 1.

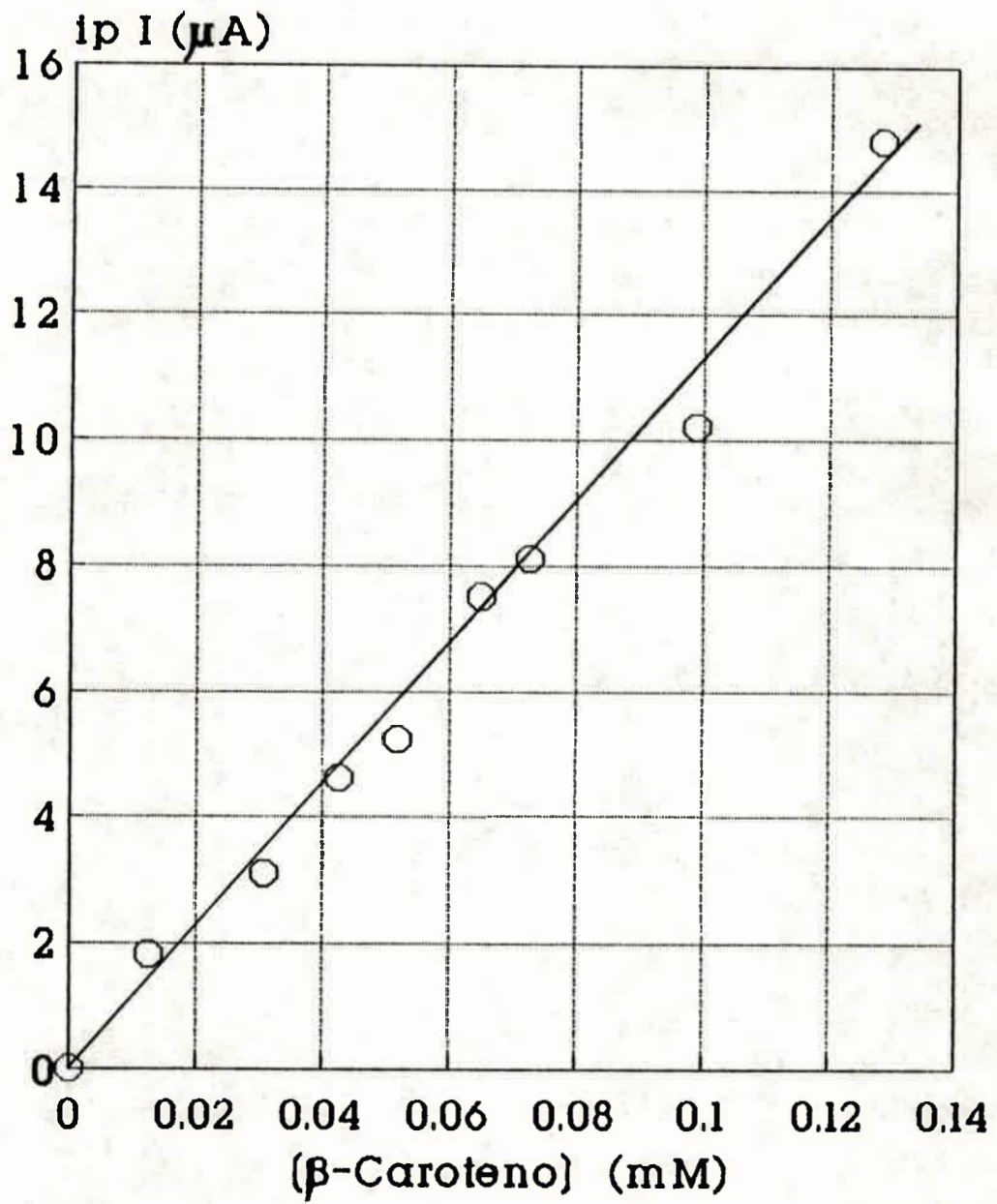
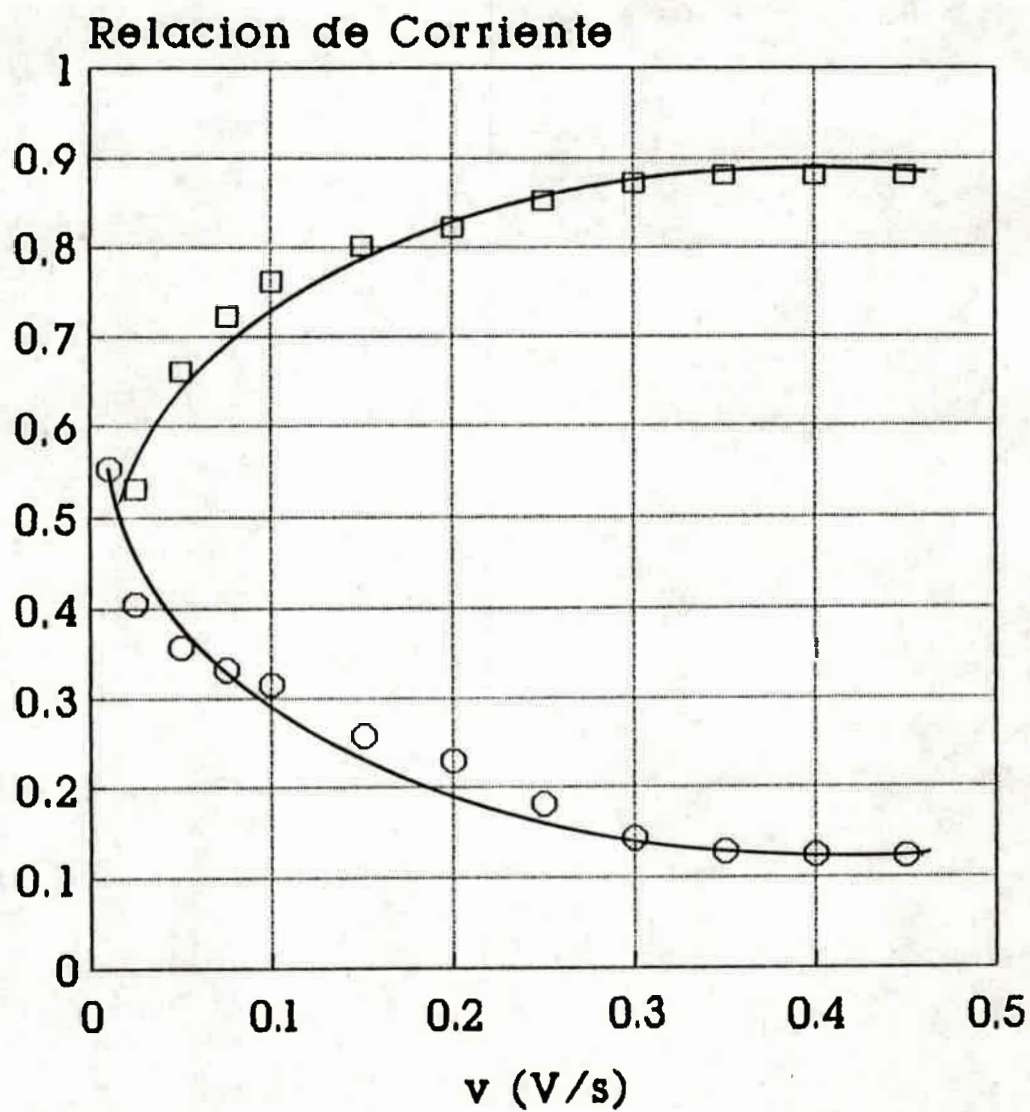


Figura 3 : Variación de la corriente de pico I con la concentración de β -Caroteno en la condiciones de la Figura 1.



○ I_{pII}/I_{pI} □ I_{pIV}/I_{pI}

Figura 4: Relación de corrientes de pico en función de la velocidad de barrido en las condiciones de la Figura 1

La naturaleza del sistema VI/VII ha sido materia de controversia, aunque es bastante probable que se deba a la descarga del producto de deprotonación del dicatión (ecuación 3), lo que ha sido recientemente probado mediante los estudios de electroxidación de β -Caroteno perdeuterado^{3b}.



Ahora bien, es necesario considerar cual es la especie que deprotona al dicatión. Dado que la reacción se lleva a cabo en un solvente débilmente ácido y no nucleofílico como el DCE, la única "base" presente en el medio de reacción es el propio β -Caroteno, el cual puede actuar como una base de Lewis, como se muestra en la ecuación 4.



Por otra parte, el análisis espectroscópico de soluciones electrolizadas mostro la aparición de una banda intensa a $\lambda=1000$ nm, característica de cationes carotenoides¹², pero que no es observada en el caso de los dicationes. Una vía posible de formación de dichos monocationes es la pérdida de un protón por parte por parte del dicatión formado por electroxidación, por lo que la transferencias de protones son eventos tan importantes como las de electrones, lo que condiciona fuertemente los posibles productos finales de electrólisis. Esto sugirió la necesidad de realizar estudios sistemáticos del comportamiento químico del caroteno en presencia de ácidos.

4.1.2.- Efecto de la presencia de ácido en la electroquímica de β -Caroteno

Se prepararon soluciones de β -Caroteno en DCE con cantidades crecientes de ácido trifluoroacético (ATFA). El β -Caroteno es un alqueno con once enlaces dobles conjugados que se comportan como una base de Lewis, debido a que son altamente polarizables. Por lo tanto, es de esperar que en presencia de un ácido se establezca el equilibrio :



En la figura 5 se muestra el espectro UV-visible característico del sistema RH_2 -ATFA-DCE. A medida que aumenta la concentración de ácido la banda de absorción en la zona visible disminuye, ya que la protonación destruye la conjugación en forma parcial. Al mismo tiempo se observa la aparición de una banda intensa de $\lambda_{\text{max}} = 990 \text{ nm}$. La estabilidad de estas soluciones se analizó a través del decaimiento de la absorción en la zona del IR cercano. Estas experiencias mostraron que las soluciones son estables por lo menos durante unos treinta minutos, lo que posibilita posteriores estudios fisicoquímicos.

Los estudios por voltametría cíclica de estas soluciones en presencia de ATFA indican que se producen algunas modificaciones en el voltagrama del β -Caroteno :

a) En el sistema de picos I-IV la relación $i_{\text{p IV}}/i_{\text{p I}}$ aumenta, lo que se explicaría por el hecho de que el dicatión (RH_2^{++}) es más estable en medio ácido.

b) En la zona del pico VI se observa un ensanchamiento y un aumento de la corriente con respecto a una solución sin ácido.

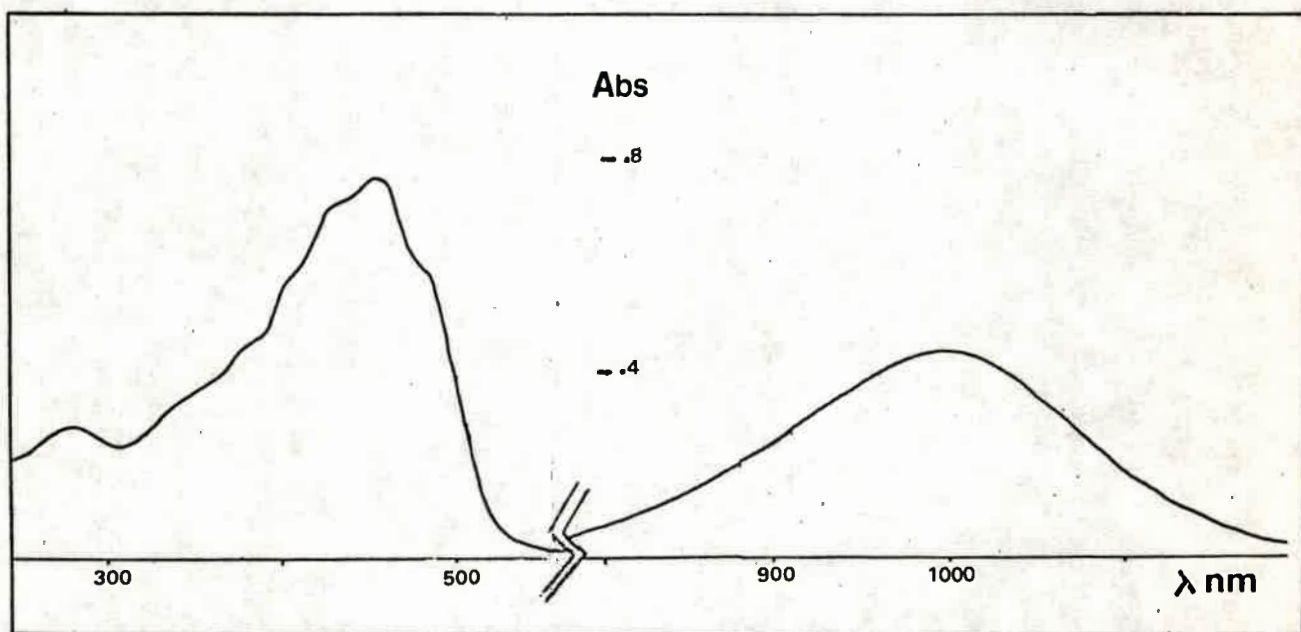
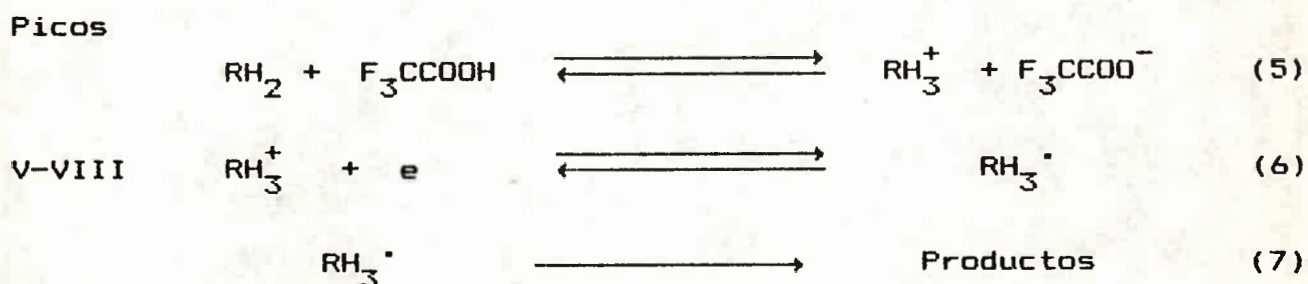


Figura 5 : Espectro UV - Visible IR cercano del sistema β -Caroteno - ATFA- en DCE. [β -C]= 0.7×10^{-6} M ; [ATFA]= 1×10^{-3} M

c) Si se realizan voltagramas cíclicos variando el potencial de inversión de barrido E_{λ} , se observa que no es necesario llegar a la zona de descarga del pico I para observar el pico catódico V en la zona mencionada. En efecto, si se barre en sentido catódico en la zona comprendida entre 300 y -200 mV vs SCE se detecta el sistema de picos V-VIII, como se muestra en la Figura 6. Estos resultados indicarían que el sistema V-VIII corresponde a la descarga de RH_3^+

d) El sistema II-III es inhibido y no puede detectarse si las relaciones $[ATFA]/[RH_2]$ son elevadas. Por ello se puede suponer que corresponde a la oxidación de RH^+

Por lo tanto se propone el siguiente mecanismo de reacción :



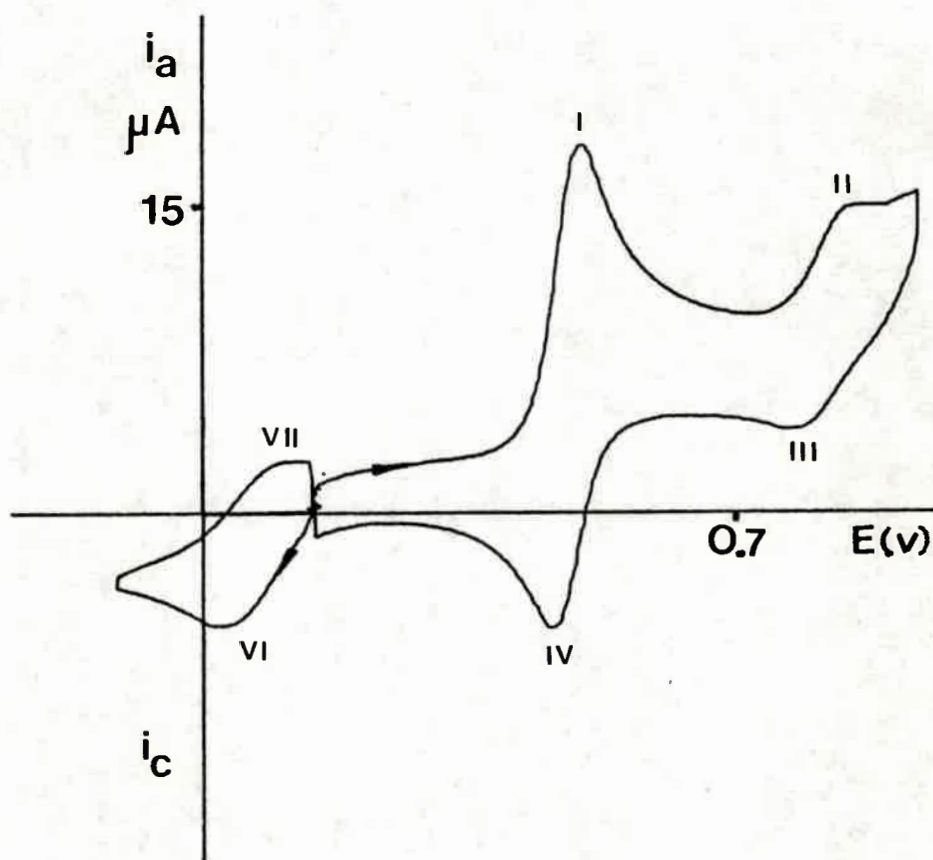


Figura 6: Voltagrama de β -Caroteno sobre electrodo de Pt ($A = 0.215 \text{ cm}^2$) en presencia de acido trifluor acetico. $[\text{RH}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{ATFA}] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{HFFTBA}] = 0.1 \text{ M}$, $v \pm 0.075 \text{ V/s}$. $E_r =$ Potencial de reposo (corriente nula)

4.1.2.1.-Electrólisis a potencial controlado. Análisis de los productos de reacción por espectroscopia de absorción

Los estudios de electrólisis al potencial del pico anódico de β -Caroteno se realizaron con un electrodo rotatorio, para asegurar que la transferencia de masa hacia la superficie del mismo sea eficiente, y reducir así la duración de la electrólisis. En la figura 7 se muestra un resultado típico de la variación de la corriente de electrólisis en función del tiempo, sin llegar a conversión total, y en la figura 8 el gráfico de $\ln i$ vs t . Se obtuvo una relación lineal aceptable (ver ítem 2.3.4.2. cap 2) a tiempos cortos de electrólisis. De la extrapolación a tiempo cero se obtiene el número de electrones aparente (n_{app}) con un valor promedio de 2.1 a partir de las 15 medidas realizadas. Se utilizaron los datos obtenidos a tiempos cortos de electrólisis, para extrapolarlos a tiempo nulo, debido a que se producen reacciones homogéneas que pueden afectar el rendimiento faradaico. El efecto de estas reacciones es más marcado a medida que es mayor el tiempo de electrólisis. En el rango de tiempo analizado (hasta 100 s) se cumple generalmente la ecuación de Cottrell ($\ln i(t) = \ln K - 1/2 \ln(t)$) para saltos de potencial a valores de corriente

límite (item 2.3.4.1. cap 2), sin embargo esta ecuación es aplicable a sistemas difusionales puros, es decir cuando la solución no sufre movimientos convectivos, como en el presente caso, en el que la ecuación válida es la ecuación 36 (item 2.3.4.3. del cap 2)

Durante el transcurso de la electrólisis se efectuaron voltogramas cíclicos a distintos tiempos (Figura 9). Estos mostraron que, a medida que el sustrato se consume, el pico VI de la Figura 1 aumenta hasta convertirse en el único producto observable por éste método.

Las soluciones electrolizadas se analizaron también por espectroscopía de absorción en la región UV-Visible y en el infrarrojo cercano, a distintos tiempos de electrólisis. En la Figura 10 se muestra un espectro de β -Caroteno antes y después de exhaustiva electrólisis: La nueva banda formada a $\lambda_{\max} = 1000$ nm es atribuible a la presencia de monocaciones carotenoides, si se compara con el espectro obtenido por adición de ATFA al sustrato (Figura 5).

Ahora bien, tal como ya se indicó, la reacción se lleva a cabo en un solvente no nucleófilo como el DCE, y se puede considerar que la única base presente en el medio es el sustrato β -Caroteno, el cual toma un protón del RH_2^{++} , actuando como una base de Lewis.

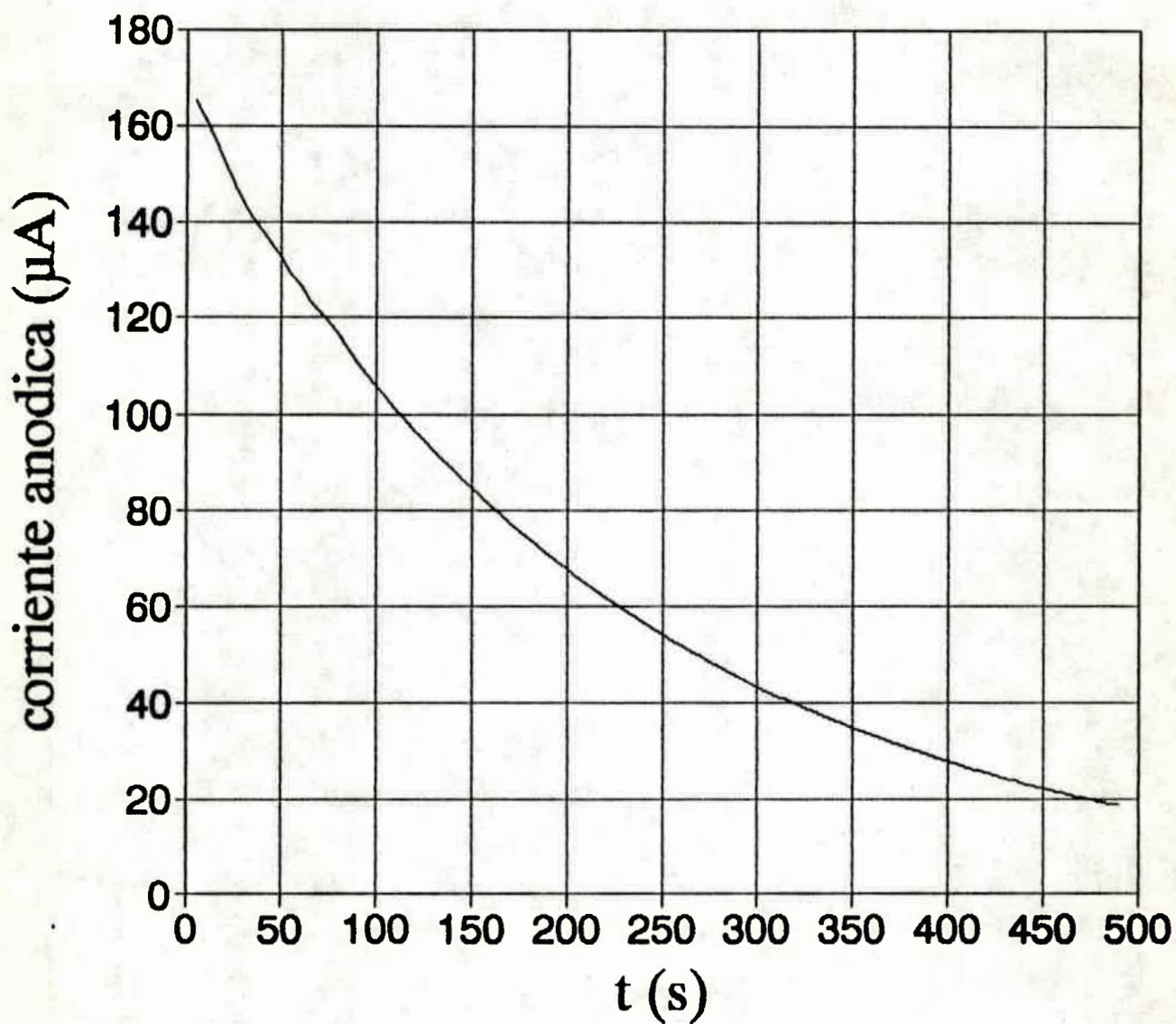


Figura 7 : Electrólisis a potencial controlado de β -Caroteno
 $E = 0.56 \text{ V}$; $[\beta\text{-C}] = 0.8 \text{ mM}$; volumen de solución = 5 ml. $T = 273\text{K}$

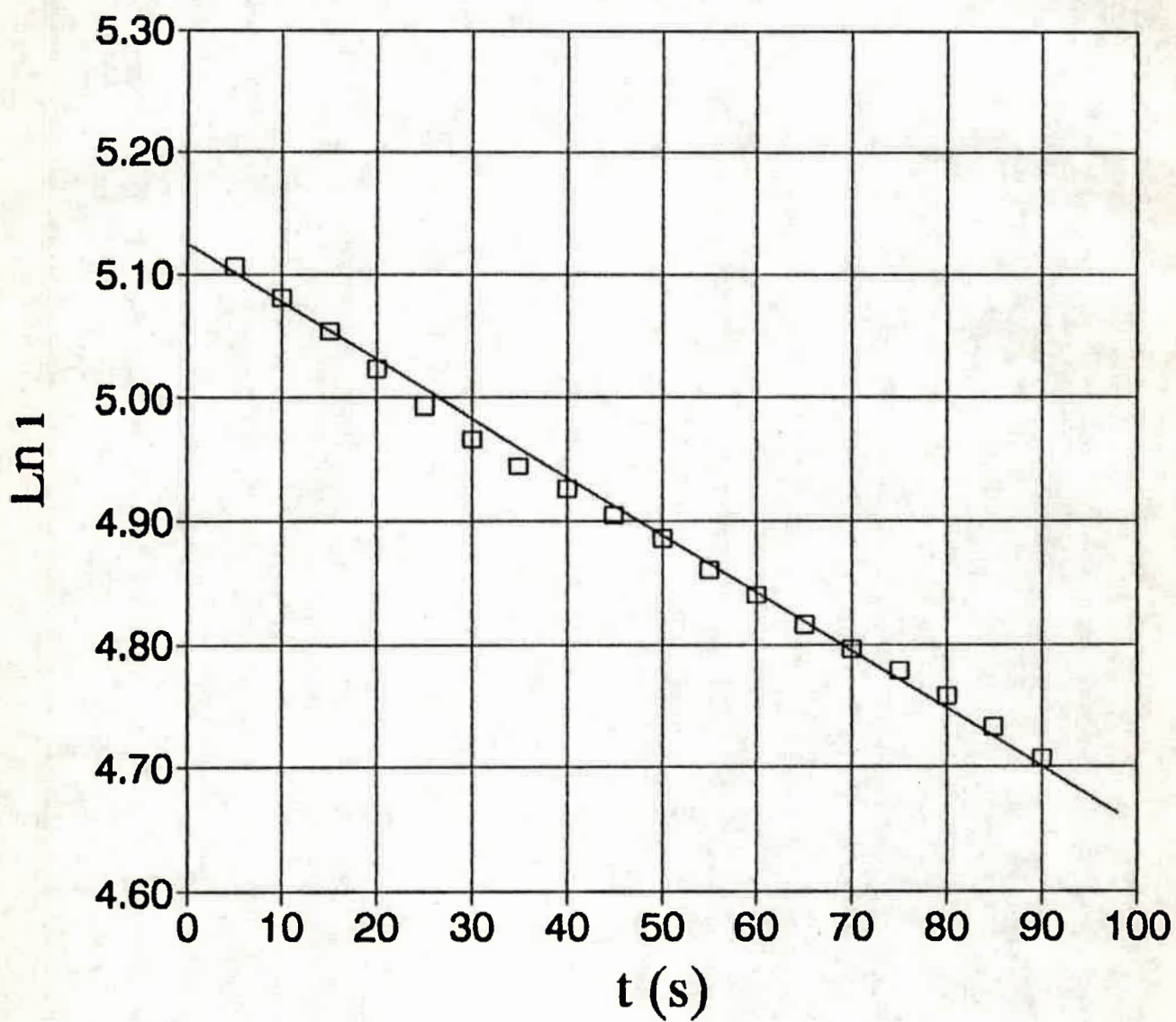


Figura 8 : Gráfica de $\ln i$ vs tiempo para la electrólisis de la
Figura 7

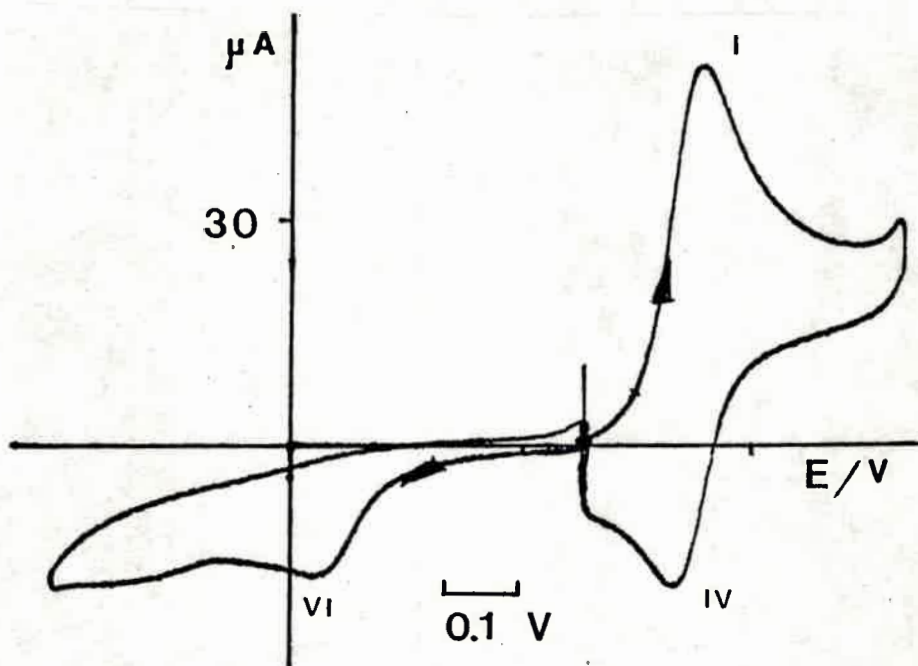


Figura 9 : Voltametría cíclica de β -Caroteno despues de 25 % de electrólisis en las condiciones de la Fig 7

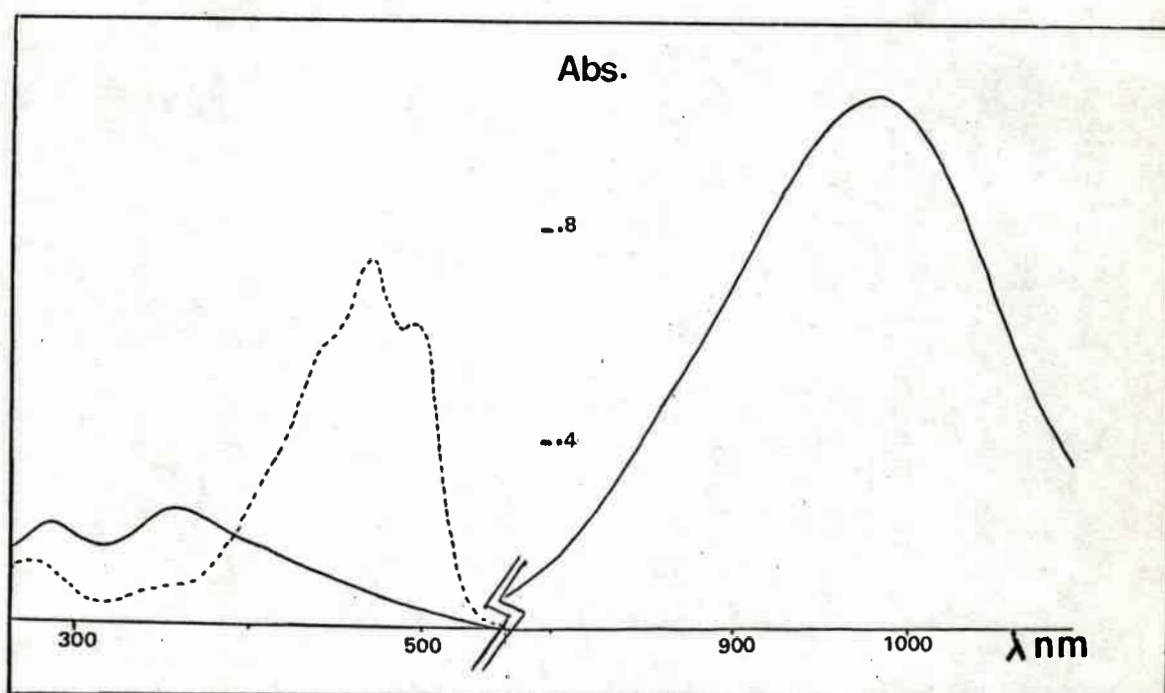
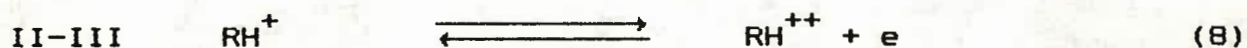
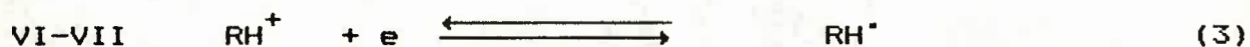
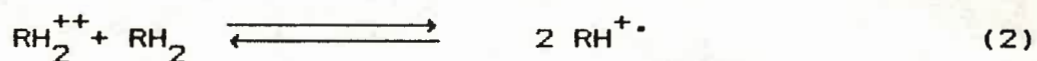
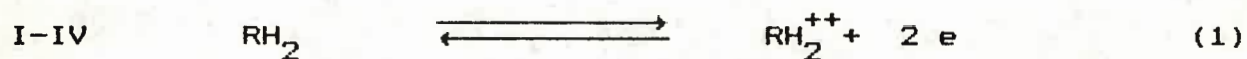


Figura 10 : Espectro UV-visible IR cercano de β -Caroteno de pre
 electrolisis (linea punteada) y post (linea continua) electrólisis
 $[\beta\text{-C}]_0 = 4.9 \times 10^{-6}$ M; paso óptico = 1cm; DCE

Por lo tanto se propone el siguiente mecanismo global para la oxidación de β -Caroteno en DCE sobre electrodo de platino :

Picos



4.1.3.-Estudio con distintos materiales de electrodo.

Las experiencias fotoelectroquímicas realizadas con éste sistema pueden efectuarse en fase homogénea, con el sustrato en solución, o bien absorbido sobre un electrodo base.¹³⁻¹⁴ Esto implica estudiar el comportamiento electroquímico de β -Caroteno en distintos materiales de electrodos conductores, con el fin de buscar condiciones experimentales que permitan la producción de los fotoelectrodos.

4.1.3.1.- Electrodo de Paladio

A este material de electrodo se le aplicó un pretratamiento similar al de Platino. Como la respuesta encontrada es similar a la de aquel, su estudio no se realizó con mayores detalles.

4.1.3.2.- Electrodo de Carbono Vítreo

Es conocida la propiedad de absorción de sustratos que tienen los electrodos de carbono vítreo y carbono vítreo modificado por pretratamientos electroquímicos. En este caso, el pretratamiento utilizado, ha sido uno desarrollado en el laboratorio¹⁵, y consiste en ciclar el electrodo en solución acuosa de H_2SO_4 1M entre -0.5 y 1.8 V. Esto produce una serie de funciones oxidadas sobre la superficie del carbono vítreo que pueden interactuar fuertemente con un sustrato en solución. Para el β -Caroteno este fenómeno no fue observado en los solventes clorados utilizados, y la respuesta electroquímica no presento variación con respecto al Pt, por lo que no se la estudio en mayor detalle.

4.1.3.3.- Electrodo de Oro.

Los electrodos de oro fueron tratados como se indica en el punto 3.1 del capítulo 3.

Los voltagramas de soluciones de β -Caroteno que se obtienen con este electrodo son iguales a los realizados con electrodo de Pt, hasta el potencial del primer pico anódico. Para valores superiores se definen nuevos picos en el primer barrido (picos IX-X). En barridos repetitivos el nuevo sistema de picos crece constantemente como se muestra en la Figura 11. Este comportamiento es característico de una sustancia electroactiva depositada en la superficie del electrodo.

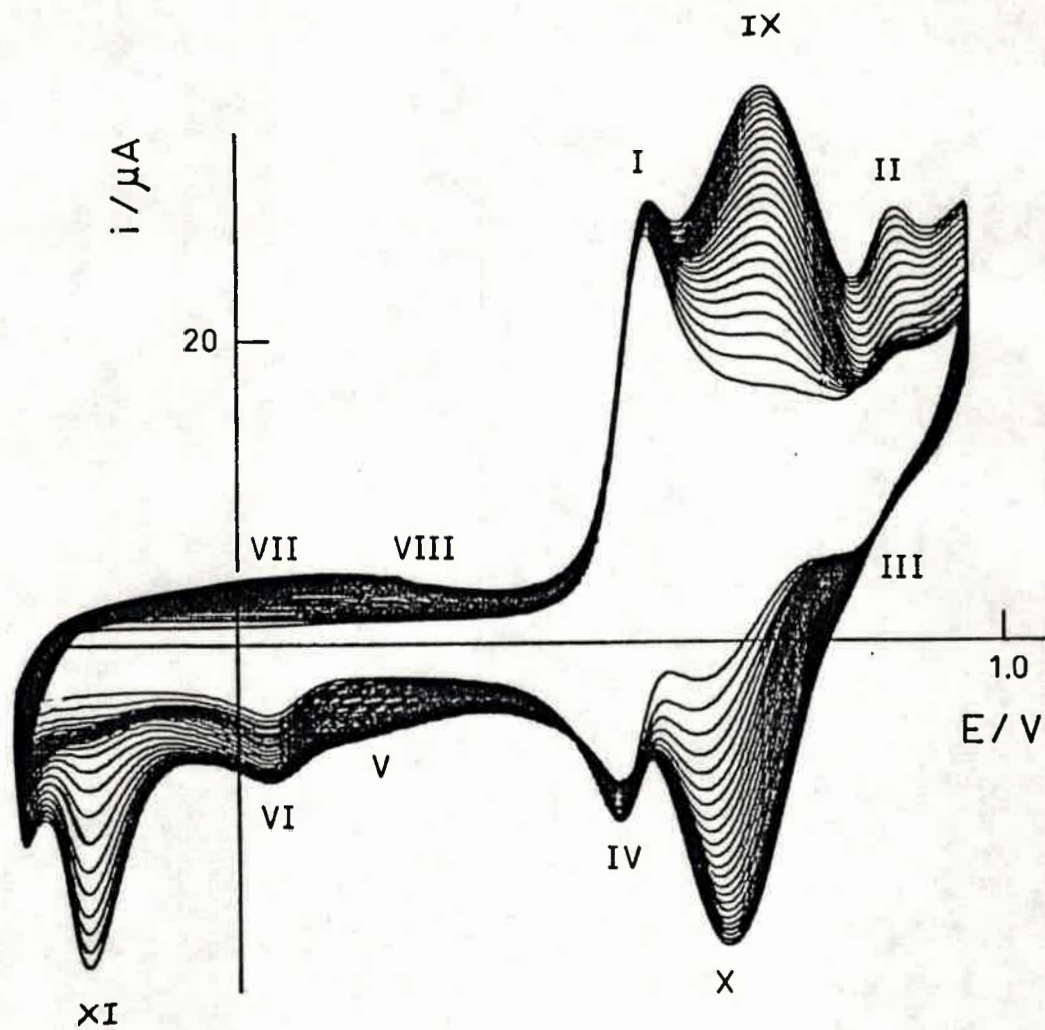


Figura 11 : Voltagrama cíclico repetitivo de oxidación de una solución 0.31 mM de β -Caroteno en DCE sobre electrodo de oro $v = 0.075 \text{ V/seg}$ $A = 0.25 \text{ cm}^2$; $T = 273\text{K}$

Si se agita la solución, de manera controlada, durante el ciclado repetitivo de potencial, se observa modificaciones en todos los picos, mientras que el sistema IX-X permanece inalterado. Este comportamiento es típico de una sustancia electroactiva adsorbida en forma irreversible.

Se define también un nuevo pico catódico a -0.120 V (pico XI) relacionado a la formación del sistema IX-X, pero la especie que aquí se reduce no se absorbe sobre la superficie del electrodo.

La formación de una película adsorbida sobre la superficie del electrodo de oro es sumamente interesante, y se reproduce bajo estrictas condiciones de pureza del solvente, soporte y sustrato. Se debe mencionar que no fue observada su formación sobre electrodos de Pt, Pd ni CV

Para corroborar la formación de la película, un electrodo de oro se cicló en forma repetitiva en el rango de potencial comprendido entre -0.3 y 0.9 V en presencia de β -Caroteno. Luego de retirarlo de la celda y enjuagarlo convenientemente con el sistema solvente-electrolito soporte, se transfirió a una celda conteniendo solamente el sistema mencionado, sin β -Caroteno, y se efectuaron voltagramas cíclicos en sentido anódico. El resultado de esta experiencia se muestra en la Figura 12, cuyo pico simétrico es característico de una sustancia adsorbida¹⁶, que permanece en esta condición y permite su estudio. Esto implica que la sustancia se ha adsorbido irreversiblemente sobre oro, y se ha producido de esta manera un electrodo modificado derivado del sustrato β -Caroteno.

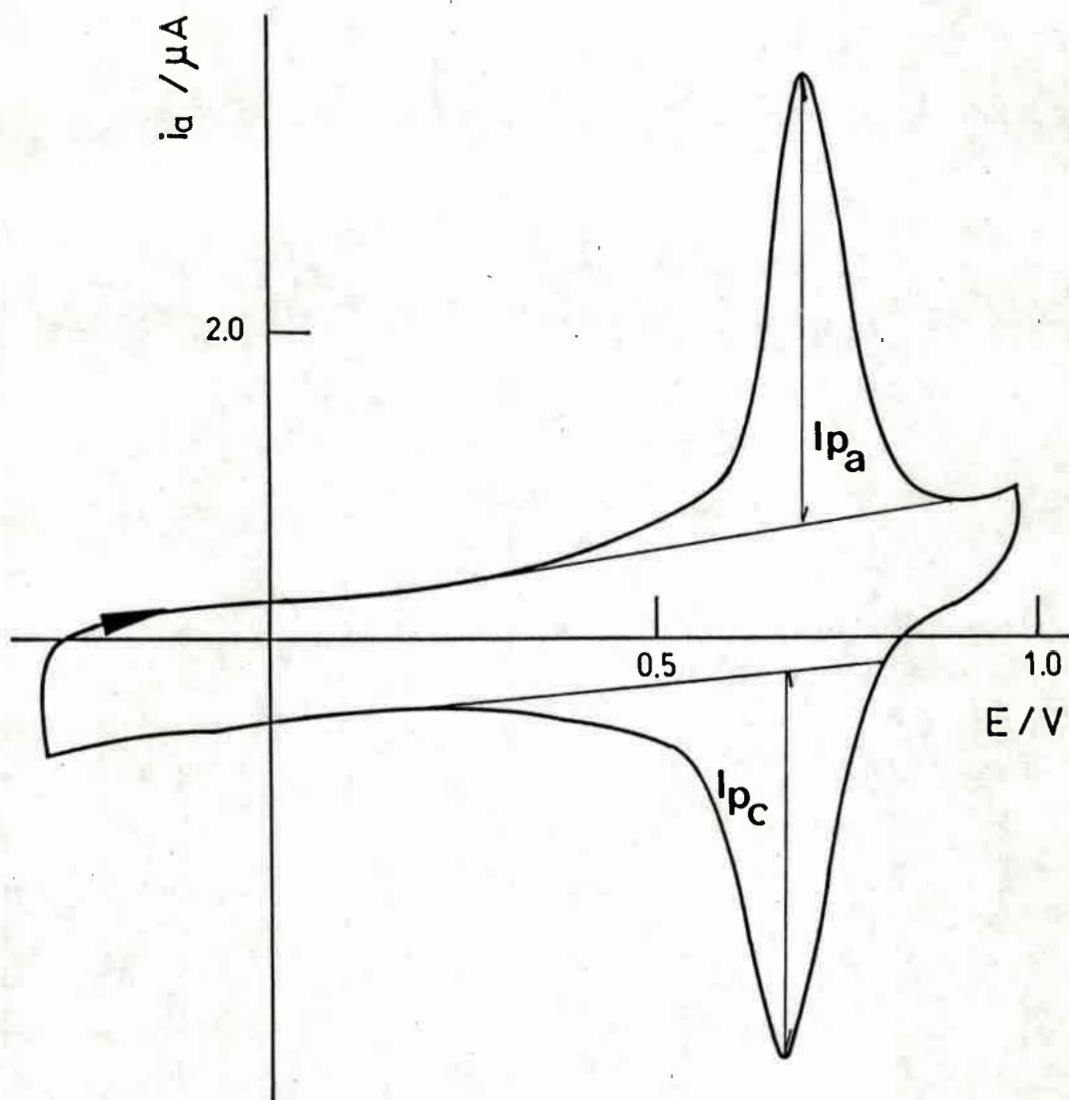


Figura 12 : Voltagr ma cíclico de la película formada por electrooxidación de β -Caroteno sobre electrodo de oro en DCE-HFFTBA ; $v = 0.010$ V/seg; $A = 0.25$ cm²; $T = 273$ K

4.1.3.3.1. Estudio de la Formación de Película de β -Caroteno Sobre Electrodo de Oro

El mecanismo involucrado en la formación de esta película aún no ha sido esclarecido totalmente. Sin embargo, las evidencias experimentales indicarían que la formación se debe a la polimerización sobre la superficie del electrodo de los cationes radicales producidos como intermediarios de la reacción de comproporción (ec. 2), durante el ciclado voltamétrico. Ello debido a los siguientes hechos :

1) Es necesaria la oxidación de β -Caroteno, es decir la producción de RH_2^{++} .

2) El estudio variando potencial de iniciación y de corte del ciclo voltamétrico mostró realizando voltagramas cíclicos repetitivos que entre 0.4 y 0.6 V (rango de potenciales de la cupla responsable de los picos I/IV), se obtiene la película con las características ya descritas. Esto indicaría que solo es necesaria la producción del dicatión para la formación de la película. Esto descarta como responsable de la misma a las especies producidas como intermediarios en las zonas de potenciales comprendidas entre -0.1 y 0.3 V y entre 0.7 y 1 V.

3) Es relativamente difícil obtener las condiciones óptimas que permitan la formación de la película, principalmente en lo que hace a la pureza del solvente utilizado. En los casos en que se uso solvente purificado y almacenado, aunque se observa una buena reproducibilidad en el comportamiento del sistema de picos I/IV, el crecimiento de la película es extremadamente lento, en comparación con aquéllos en los que el solvente se purificó

inmediatamente antes de ser usado. Esto último indica que: no sólo es necesaria la producción del dicatión, sino que éste debe seguir una vía de decaimiento definida que posibilite la formación de la película, la que aparentemente es inhibida por la presencia de impurezas en el solvente.

4) Como se dijo anteriormente, se conocen dos mecanismos de reacción para la producción de intermediarios a partir del dicatión: uno produce cationes (RH_3^+ y RH^+) y el restante cationes radicales ($\text{RH}_2^{+\cdot}$). El agregado de ATFA (que produce RH_3^+) a las soluciones no mejora la formación de la película, lo que indicaría que no es un cation carotenóide el responsable de su formación. Además, la presencia de estas especies no es tan dependiente de las condiciones de pureza del medio.³

5) La presencia de solventes más "básicos" que este medio, tales como acetonitrilo o dimetilsulfóxido, que pueden deprotonar rápidamente el $\text{RH}_2^{+\cdot}$, inhiben completamente la formación de la película. Esto descartaría a la especie RH^+ como responsable de la misma.

6) Se realizó una correlación entre la carga anódica involucrada en la oxidación de β -Caroteno (Q_{aI}) con la carga de oxidación de la película (Q_F), tomando esta última como una medida de la cantidad de película acumulada. Q_{aI} se calculó por integración del voltograma en la zona del pico I, es decir:

$$Q_{aI} = \int_{450 \text{ mv}}^{650 \text{ mv}} i(E) dt \quad (11)$$

El resultado se muestra en la Figura 13. Se obtiene una dependencia lineal de Q_F vs. Q_{aI} sólo a valores de Q_{aI} menores que $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, alcanzándose valores relativamente constantes cuando Q_{aI} es mayor que $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

7) Con el fin de determinar la cantidad de película formada en función de la concentración, se realizaron estudios en los que se hizo crecer el depósito mediante un número definido de ciclos voltamétricos repetitivos (10 ciclos) en condiciones experimentales (temperatura, rango de potencial y velocidad de barrido) controladas. La cantidad producida se calculó por el método mencionado anteriormente. El valor de la carga obtenido se graficó en función de la concentración inicial de β -Caroteno (Figura 14). En ella se observa que la cantidad de material depositado crece al comienzo con el aumento de la concentración inicial de sustrato, pero luego disminuye hasta hacerse prácticamente nula, a concentraciones iniciales elevadas de β -Caroteno. Una explicación para este hecho podría estar vinculada con la existencia de mecanismos competitivos en los que participa el sustrato neutro y en los que se consume al precursor de la formación de la película.

Por lo tanto de las especies producidas por electrooxidación identificadas hasta el presente parece ser el cation radical, producido por comproporción, el precursor de la película formada sobre los electrodos de oro.

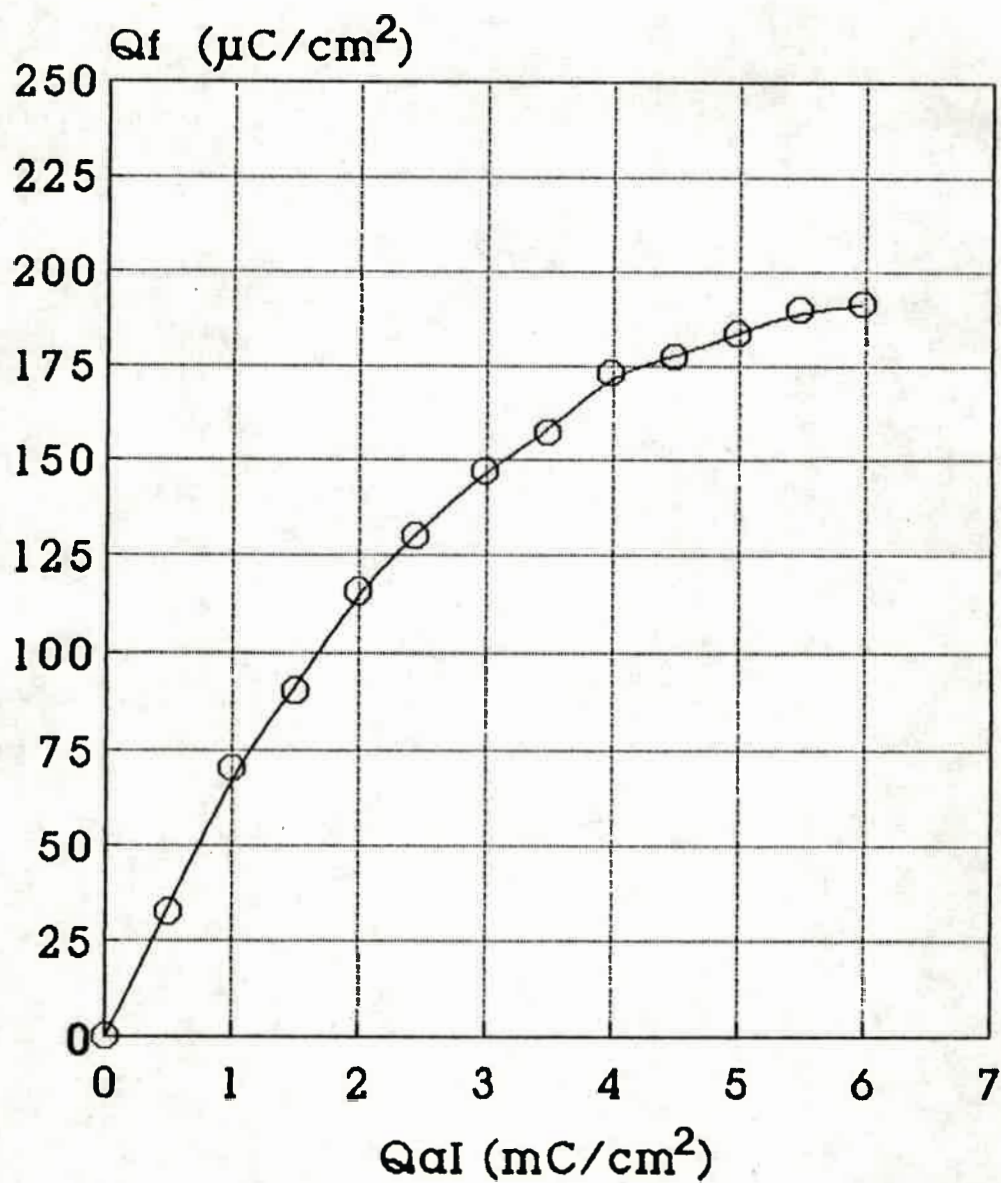


Figura 13 : Correlación de la carga de oxidación de la película (Q_f) con la carga de oxidación de β -Caroteno (Q_{aI}) en las condiciones de la Figura 11

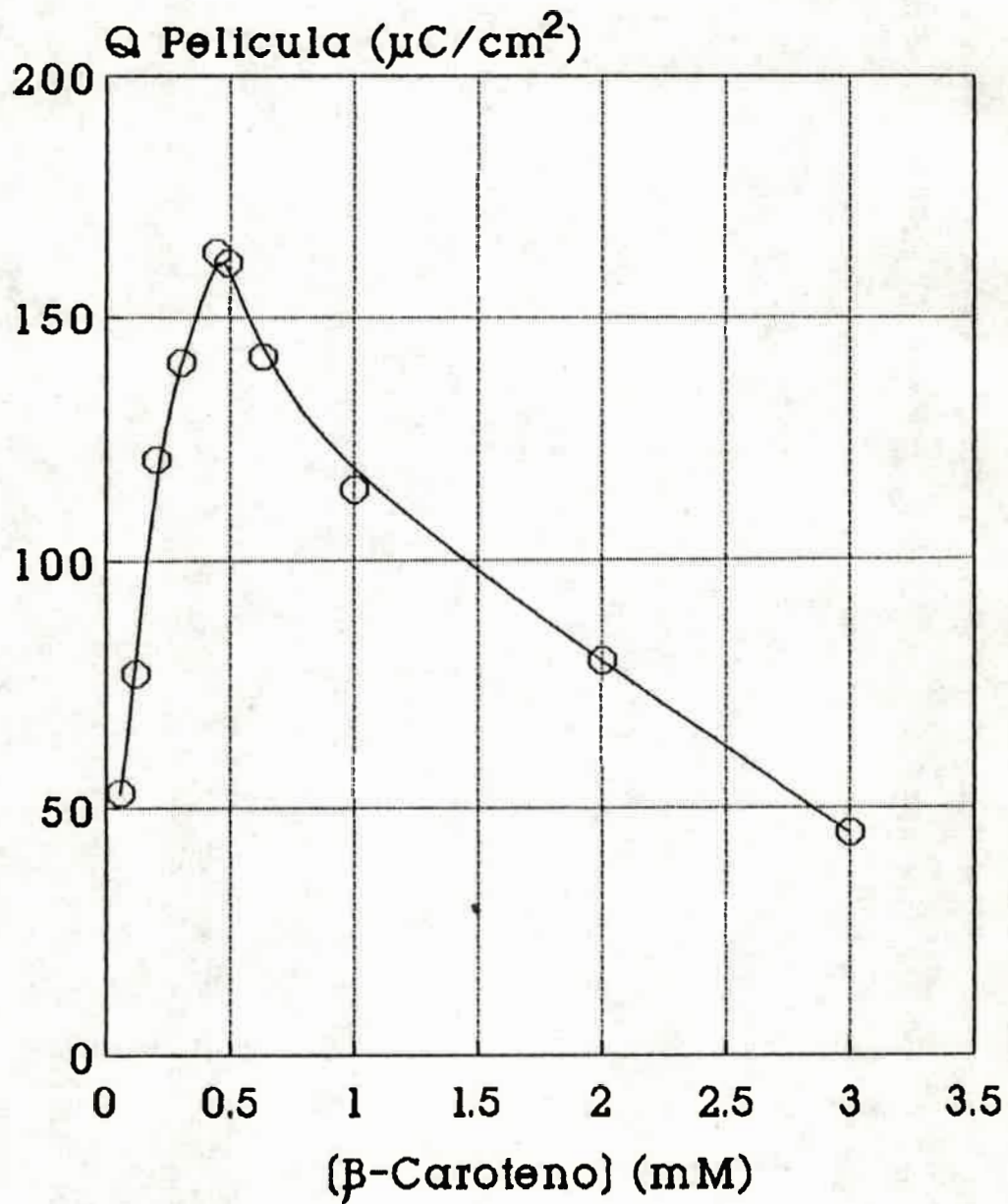
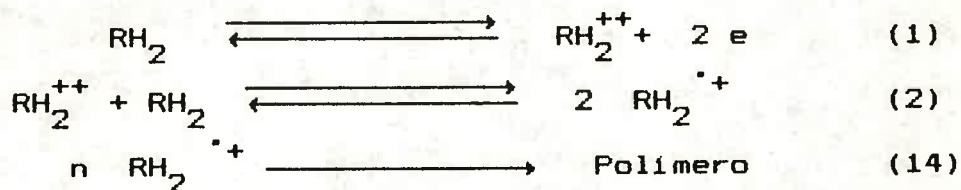


Figura 14 : Variación de la carga de oxidación de la película con la concentración inicial de β -Caroteno las demás condiciones son las de la Figura 11.

8) El hecho de que la película se forma selectivamente sobre oro y no sobre platino se debería a que el sustrato β -Caroteno se absorbe sobre el primer material y no sobre Pt. En la Figura 15 se muestra un voltograma de oxidación de β -C adsorbido sobre un electrodo de oro, en solución de solvente-soporte sin la presencia de sustrato. Se trata de un pico simétrico cuya ip varía linealmente con la velocidad de barrido de potencial (Figura 16). El valor del ancho de medio pico es muy grande (0.21 V) para un modelo simple con interacciones entre las moléculas del sustrato, por lo que se supone que existe más de un proceso involucrado. Por lo tanto se propone que el pico es el resultado de la oxidación del β -Caroteno adsorbido y de la película que se forma tras su oxidación. En efecto, se ha observado que si la película se forma en presencia de β -Caroteno en solución, los picos I y IX (Figura 11) se fusionan en uno ancho, cuando la película se deja crecer por largos períodos de tiempo, y las cargas de ambos procesos se hacen comparables.

Todo lo anterior permite proponer el siguiente mecanismo de polimerización para la formación de la película electroactiva derivada del β -Caroteno



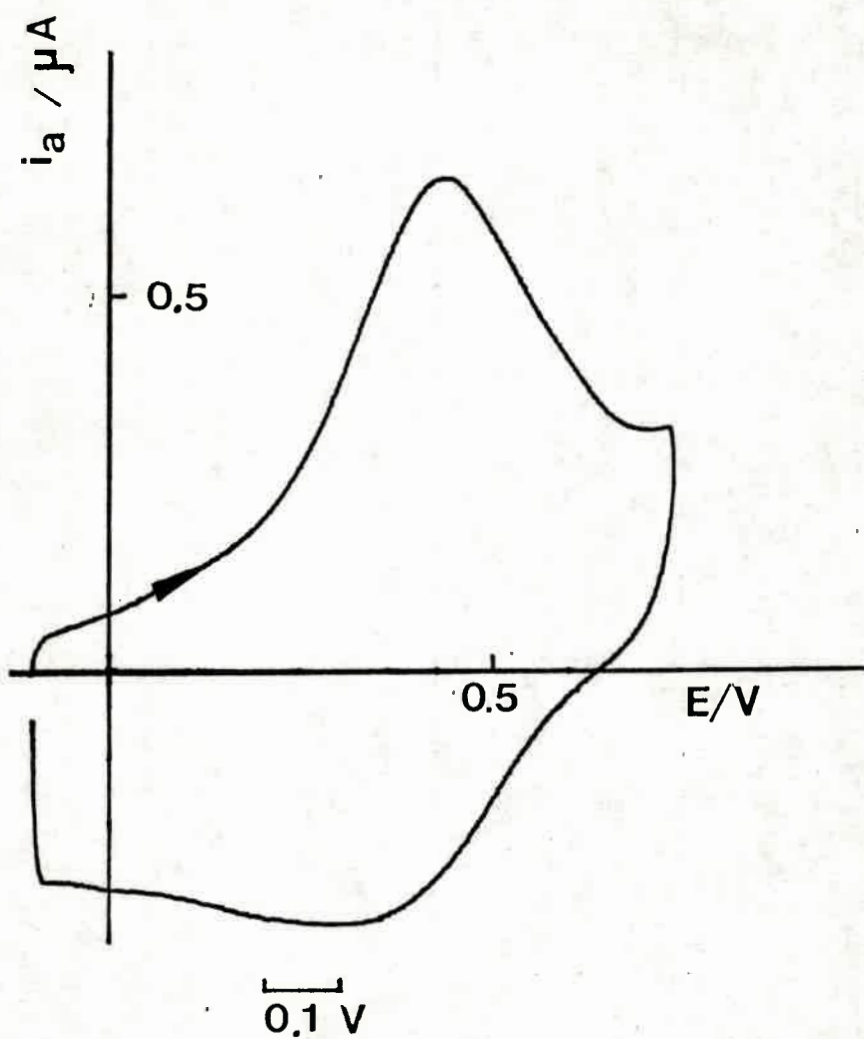


Figura 15 : Voltagrama cíclico de β -Caroteno adsorbido sobre Au de oro en DCE - HFFTBA ; $v = 0.025 \text{ V/seg}$.

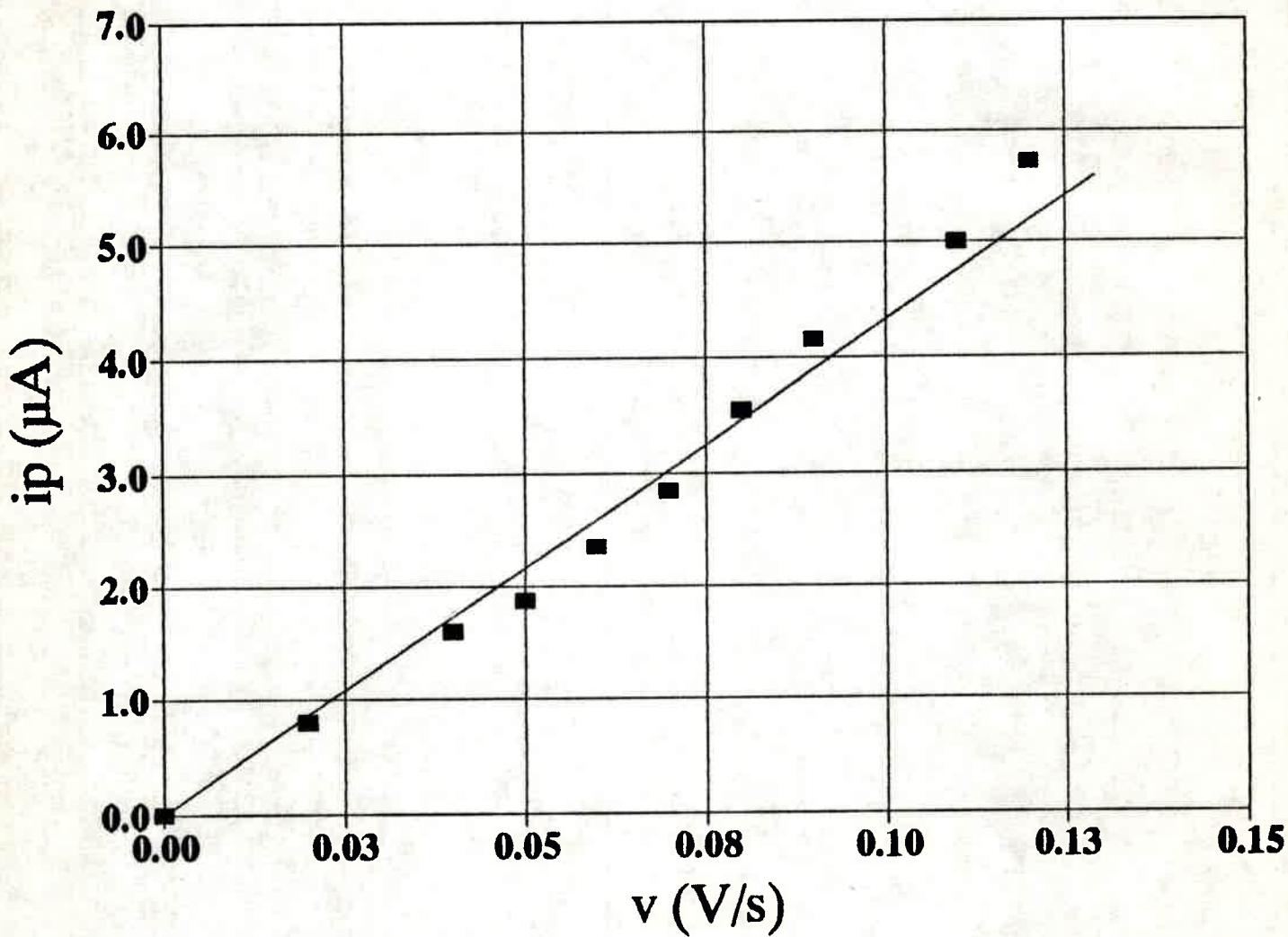


Figura 16 : Variación de la corriente de pico del voltograma de la Figura 15 con la velocidad de barrido.

4.1.3.3.2.- Propiedades Electroquímicas de la Película de β -Caroteno sobre Electrodo de Oro.

Algunas características de este nuevo tipo de electrodo se dan a continuación.

1) La película crece en forma monótona con el número de ciclos.

2) El depósito es electroactivo, con buena capacidad de transportar carga eléctrica, ya que el sustrato puede oxidarse sin que disminuya su corriente difusional. Este hecho es importante ya que revela la capacidad conductora de éste tipo de polieno.

3) La carga de saturación para la película es de aproximadamente $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Si se supone un valor de $n = 1$ para el proceso redox de la película, esto corresponde a un exceso superficial (τ) de 2.27×10^{-9} moles/ cm^2 , valor que supera lo esperado para una monocapa.

4) La corriente de oxidación de la película ($i_{pa}F$) en función de v posee una relación lineal hasta valores de $v \cong 0.1$ V/s. (Figura 17). Suponiendo un comportamiento de capa fina (ver ítem 2.4.2. y 2.4.3. del cap. 2) se puede calcular el valor de n_{ap} por uso de la ecuación 43 del capítulo 2, que se aplica en la zona lineal de la Figura 15 :

$$i_p = \frac{n F}{4RT} Q_a \Psi_p \quad \text{donde} \quad \Psi_p = (4 - 2\nu G \theta_T)^{-1}$$

Suponiendo que no existe interacción entre los sitios redox ($\nu_G = 0$) se obtiene un valor de n igual a uno.

Este valor concuerda con el calculado a partir del ancho de pico a la mitad de su altura ($\Delta E_{p,1/2}$). Este es de 90 ± 3 mV, correspondiendo a una transferencia monoelectrónica sin interacción entre los sitios redox.

En la Figura 18 se muestra un voltagrama experimental de la película junto a los puntos calculados por simulación numérica usando los parámetros ya descritos. El acuerdo es bastante satisfactorio.

5) La película es estable por espacio de algunas horas en el medio en que se la analiza, si este se mantiene en ausencia de oxígeno y en la oscuridad.

Las potenciales aplicaciones de este tipo de electrodo modificado son interesantes debido al hecho que, dado que los carotenoides cuando absorben luz pueden producir estados excitados con separación de cargas¹⁷, se puede pensar que este fenómeno se produzca en la película. Los electrodos fotosensibles poseen una gran variedad de aplicaciones como sensores de luz, como así también para la conversión de energía solar en energía eléctrica. El estudio fotoelectroquímico de esta película se describe en el ítem 5.2.1. del capítulo 5 de este trabajo.

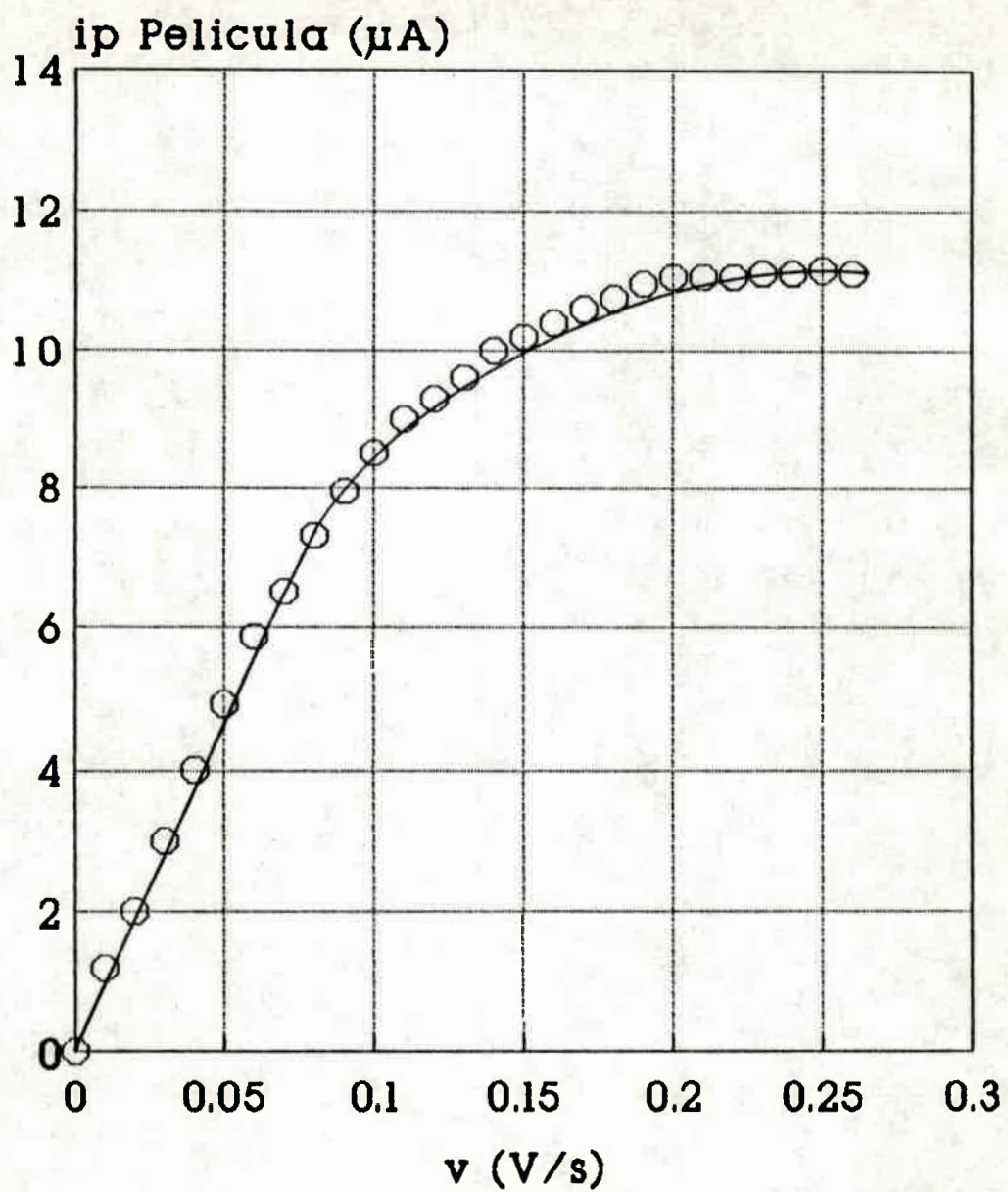


Figura 17 : Variación de la corriente de pico de la película con la velocidad de barrido de potencial en las condiciones de la Figura 12.

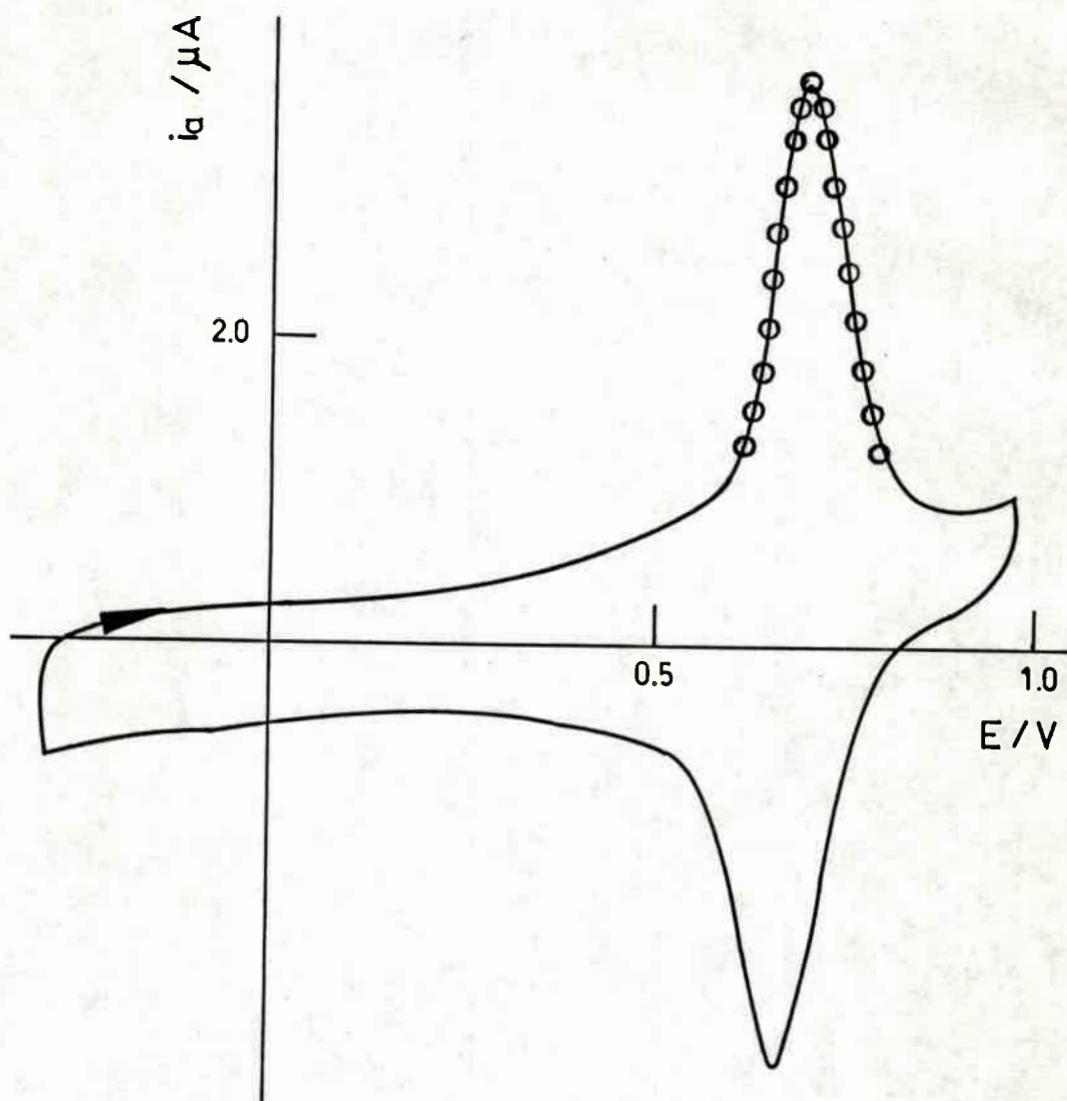


Figura 18 : Voltagrama cíclico de la película de β -Caroteno sobre electrodo de oro. (O) Simulación de la corriente de oxidación considerando $n = 1$ y sin interacción entre sitios redox.

4.2.-Electroquímica de 7'-apo-1'-(4-aminofenil) β -Caroteno (AF β C)

4.2.1.-Voltametría cíclica.

La oxidación de AF β C en DCE es muy similar a la de β -Caroteno. En la Figura 19 se muestra un voltagrama típico del sustrato sobre electrodo de platino. Su electroquímica es reversible con ΔE_p ($E_{pI}-E_{pIV}$) = 0.03 V y presenta un pico adicional a -0.035 V. Estos resultados hacen suponer que el proceso de oxidación es similar al del β -Caroteno. El potencial de pico anódico I (E_{pa} = 0.42 V) es menor que el correspondiente para β -Caroteno (0.545 V), lo que indica que la presencia del grupo fenilamina en lugar del ciclo alifático hace que se requiera menor energía para producir la oxidación del AF β C.

El carácter de control difusional del pico I se comprueba mediante el estudio de la corriente de pico con la velocidad de barrido. La relación es lineal en el rango de velocidades utilizado, como se indica en la Figura 20.

Tal como ha sido encontrado en otros carotenoides¹⁻³ las características de las electrooxidaciones son similares a las del β -caroteno.

4.2.2.- Electrólisis a potencial controlado. Análisis de los productos por voltametría cíclica.

Los estudios de electrólisis se realizaron al potencial del pico anódico de AF β C con un electrodo rotatorio y de gran área. En la figura 21 se muestra el resultado típico de la variación de corriente de electrólisis en función del tiempo y en la figura 22.

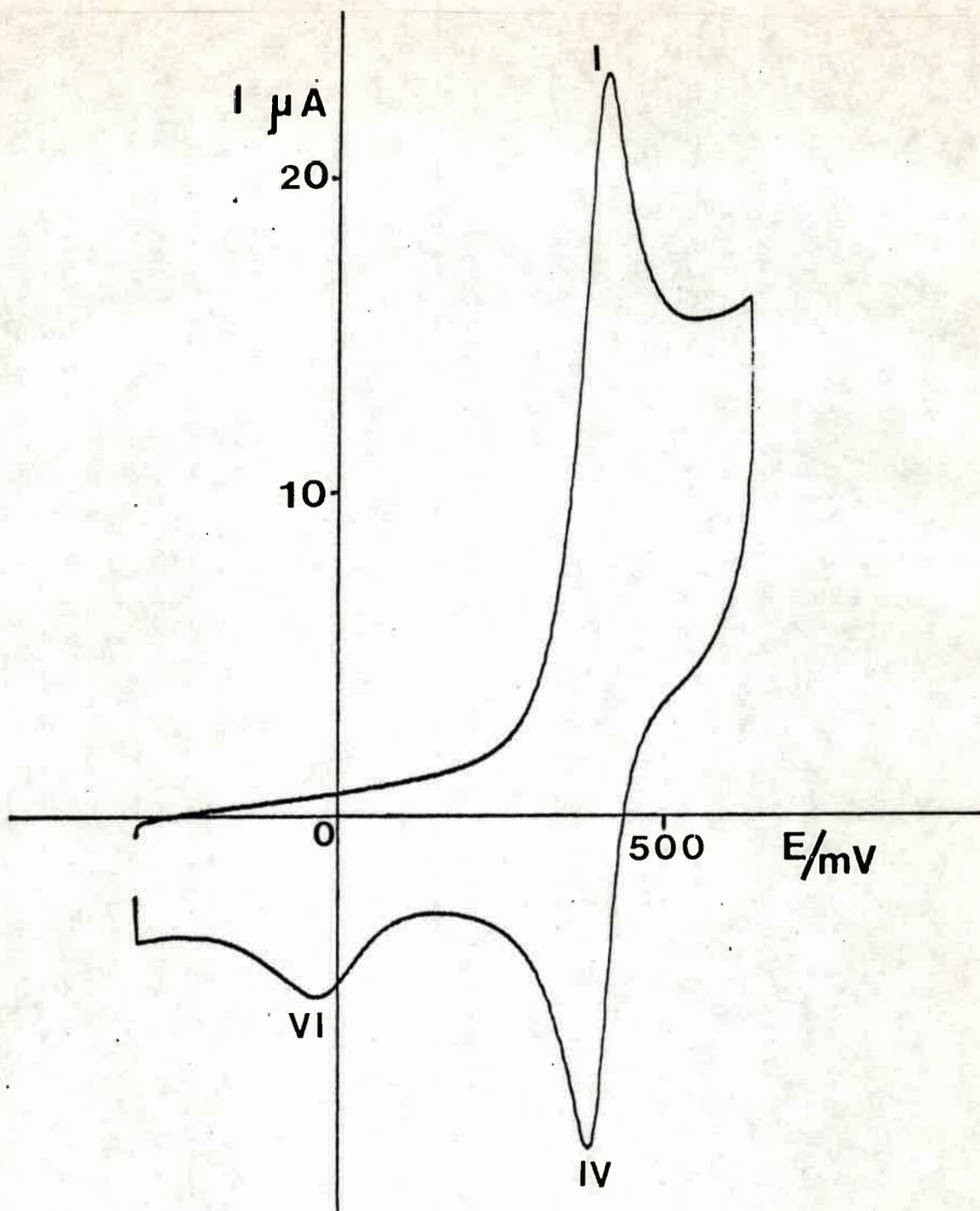


Figura 19 : Voltagrama cíclico de oxidación de AF β C 0.31 mM en DCE con 0.1 M HFFTBA. Electrodo de Pt ($A = 0.215 \text{ cm}^2$), $v = \pm 0.075 \text{ V/seg.}$

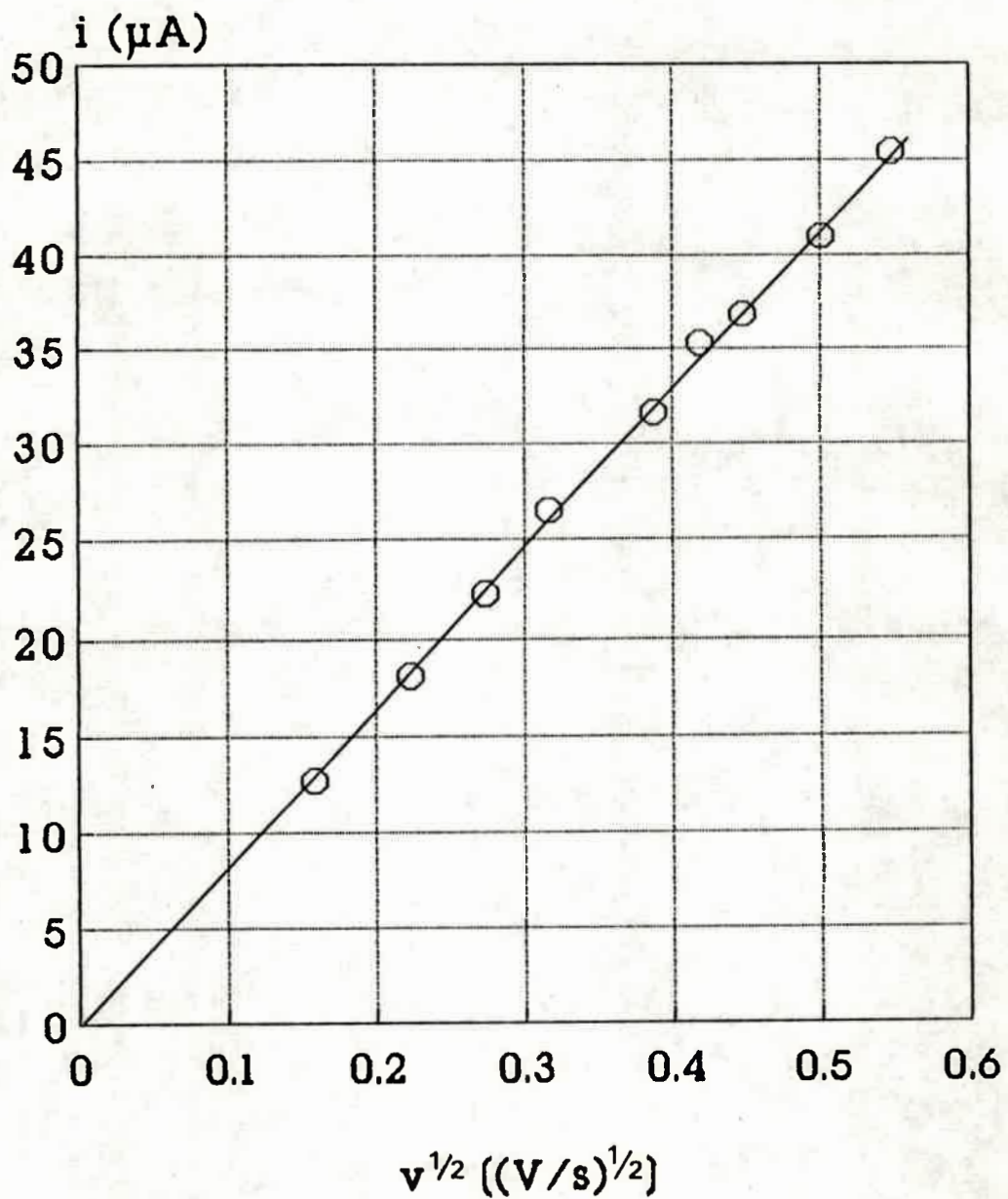


Figura 20 : Variación de la corriente de oxidación de $\text{AF}\beta\text{C}$ con la velocidad de barrido de potencial en las condiciones de la figura 19.

se muestra el perfil del $\ln i$ en función de t . Se obtiene una relación lineal a tiempos cortos de electrólisis. De la extrapolación a tiempo cero se obtiene un valor de 1.9 para el promedio del n_{ap} con 5 medidas realizadas.

Los resultados de n_{ap} obtenidos para este carotenoide, como para β -Caroteno, se pueden explicar por el hecho que las reacciones posteriores a la transferencia de carga son lentas, lo que se corrobora por la reversibilidad del pico I, a velocidades de barrido de potencial tan bajas como 0.05 V/s. Además, existen datos, anteriores a este trabajo³, de electrólisis a potencial controlado de β -Caroteno, analizadas in situ por resonancia paramagnética electrónica, que indican rendimiento del 99.7 % en el dicatión.

Durante el transcurso de las electrólisis se obtienen medidas por voltametría cíclica a distintos tiempos (Figura 23), Estas muestran que, a medida que el sustrato se consume, el pico VI de la Figura 19 aumenta hasta convertirse en el único producto observable por éste método. Esto es semejante a lo observado para β -Caroteno.

Un hecho característico de este carotenoide es que es capaz de formar una película sobre ánodo de platino, tal como se muestra en la Figura 24. Este no ha sido analizado en mayor detalle aun, debido a que el interés de los estudios fotoelectroquímicos se centró en el sustrato y no en su producto de posible electropolimerización. En este compuesto no fue posible realizar los estudios con el agregado de ácido trifluor acético tal como se realizarón con β -Caroteno, ya que las soluciones acidificadas de se descomponen con suma rapidez.

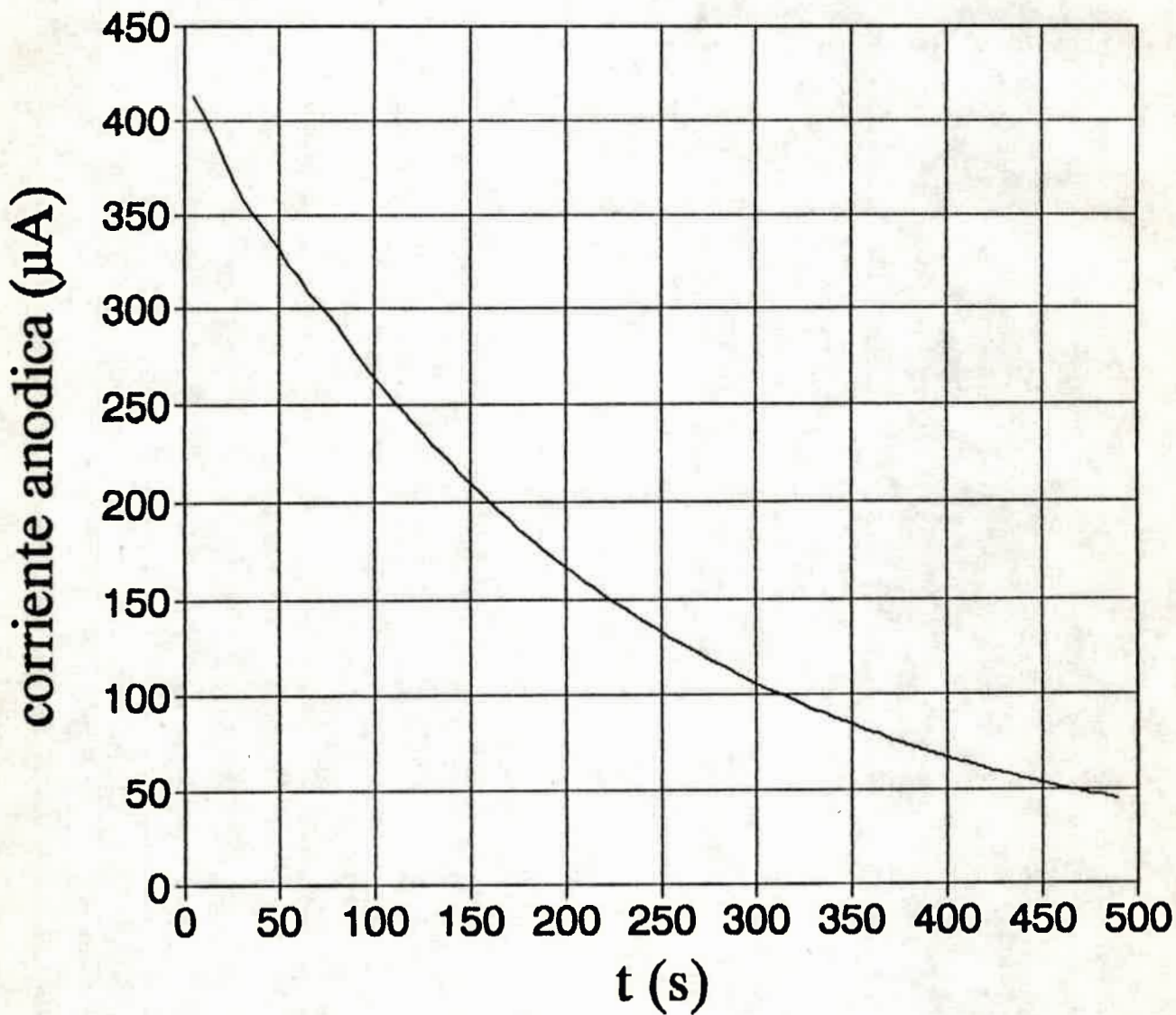


Figura 21 : Electrólisis a potencial controlado de AF β C E = 0.56 V
[AF β C] = 0.8 mM ; volumen de solución = 5 ml.

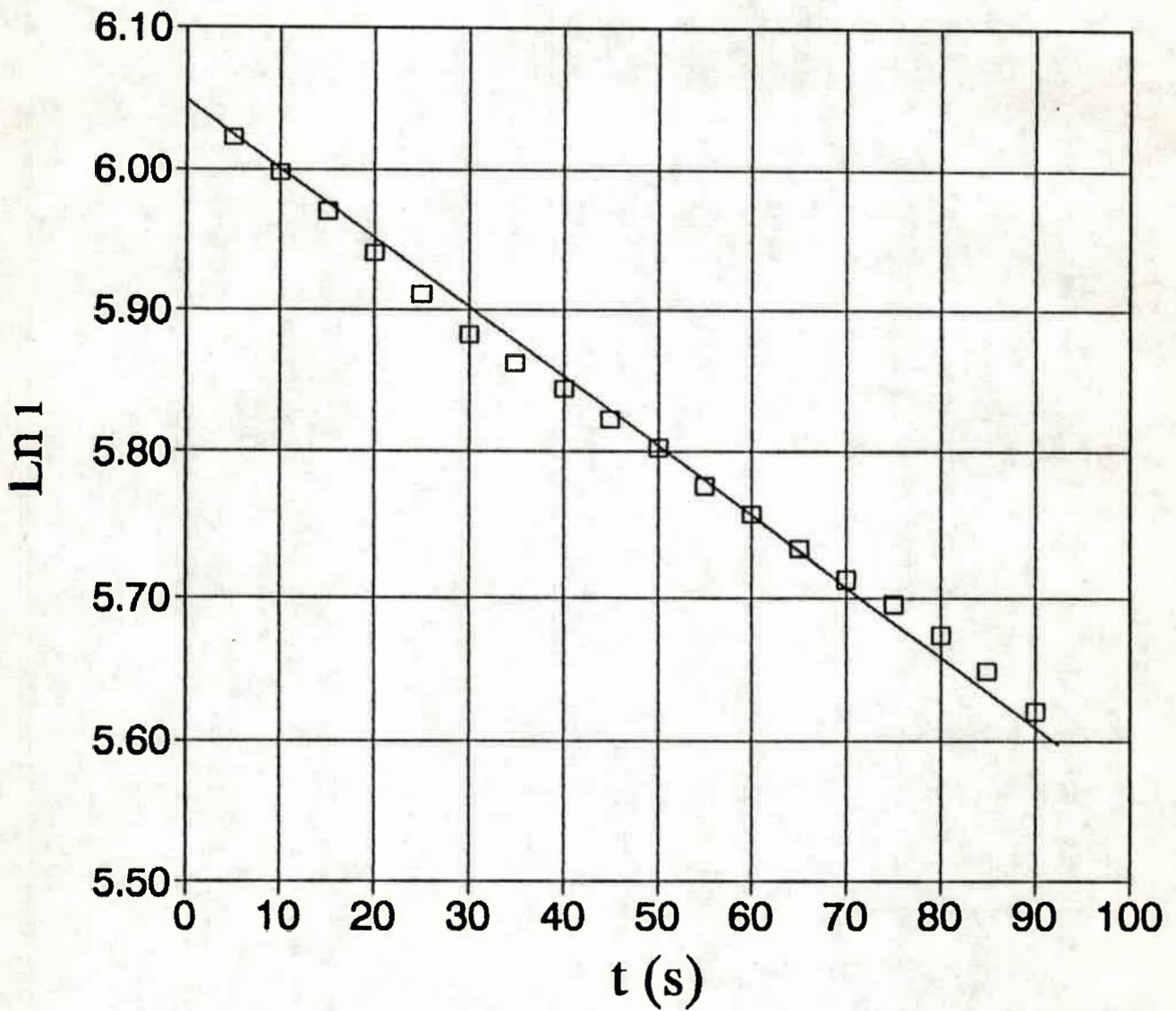


Figura 22 : Gráfica de $\ln i$ en función del tiempo para la electrólisis mostrada en la figura 21

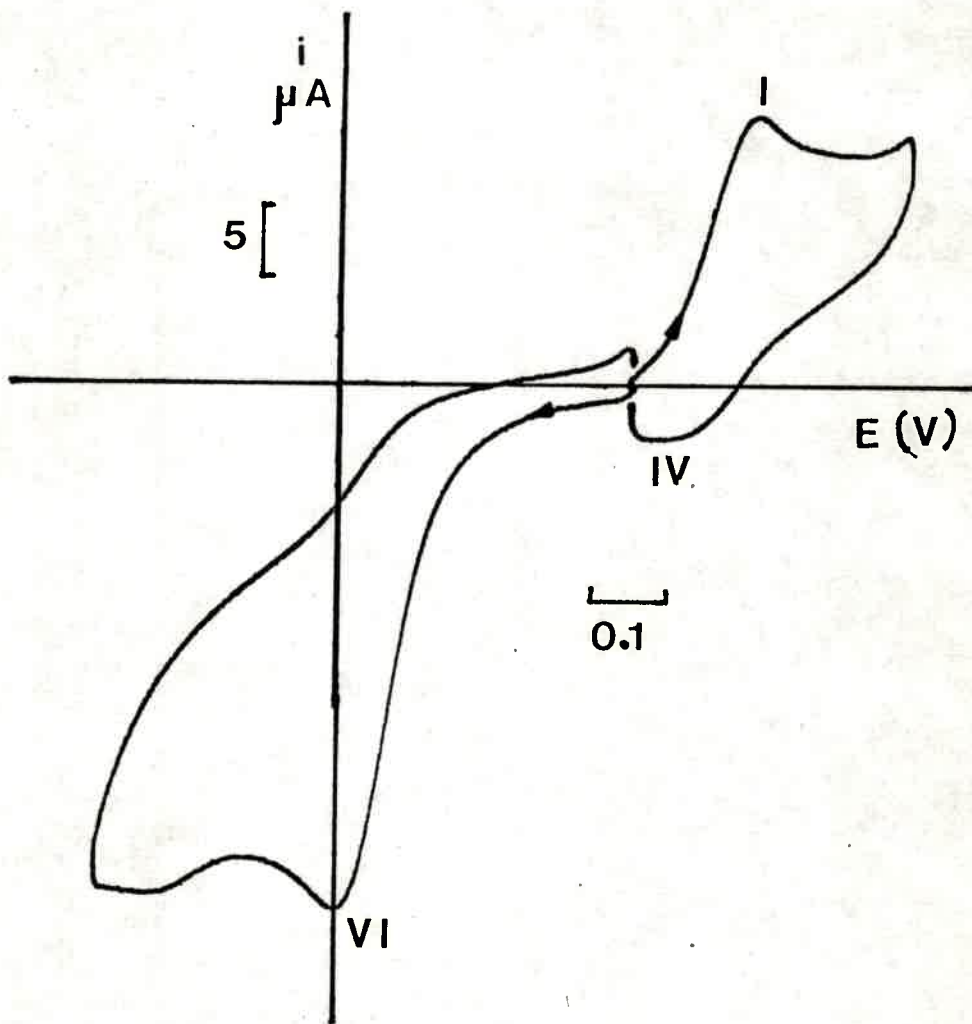


Figura 23 : Voltametría cíclica de AF β C despues de 25 % de electrólisis

Se propone que el mecanismo de electrooxidación del AF β C es muy similar al ya planteado para β -Caroteno. Sin embargo, ya que no existen datos anteriores a los aquí presentados sobre la electroquímica de esta molécula, se deben realizar estudios mas detallados para corroborar la hipótesis planteada, como por ejemplo medidas de RPE in situ en la celda de electrólisis, para analizar la presencia o no de radicales carotenoides, y así comprobar si en este compuesto también se verifica la reacción de comproporción.

En la siguiente tabla se comparan las propiedades electroquímicas de los dos carotenoides estudiados (para concentración = 0.31 mM; electrodo de platino (A = 0.251 cm²); T = 273 K; solvente DCE; electrolito soporte [HFFTBA] = 0.1 M; v \pm = 0.075 V/s.

Tabla I

	β -Caroteno	AF β C
Epa I (V)	0.545	0.420
ipa I (μ A)	24.1	23.3
ip IV/ip I	0.72	0.67
n _{ap}	2.1	1.9
ip VI/ip I	0.18	0.10

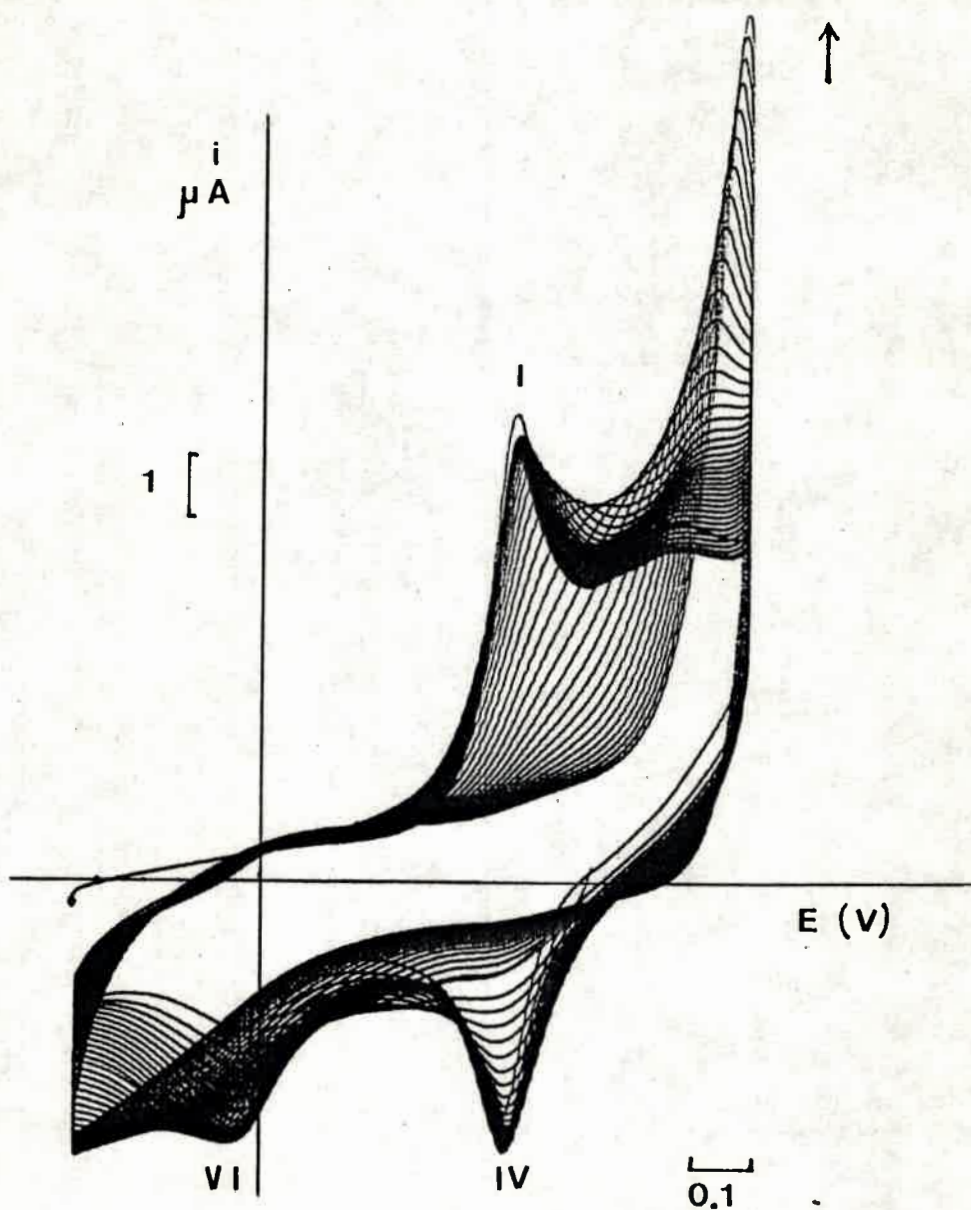


Figura 24 : Voltagrama cíclico repetitivo de para $AF\beta C$ 0.13 mM en DCE con 0.1 M HFFTBA. Electrodo de Platino, $v = 0.075$ V/seg.

4.3.- Electroquímica de PATTP.

4.3.1.- Voltametría Cíclica.

La voltametría cíclica de PATTP se realizó en CM-HFFTBA 0.1 M y utilizando un electrodo de disco de carbono vítreo, debido a la gran ventana de potencial anódica y catódica que este sistema permite¹⁸. Como se observa en la Figura 25, los voltagramas muestran dos ondas reversibles de oxidación y dos ondas también reversibles de reducción. Todos los procesos son monoelectrónicos,. Los E_p de oxidación y reducción.

Oxidación :

$$E_1 = 0.907 \text{ V}$$

$$E_2 = 1.200 \text{ V}$$

Reducción :

$$E_1 = - 1.259 \text{ V}$$

$$E_2 = -1.561 \text{ V}$$

No se observan cambios de estos valores con la velocidad barrido hasta 0.35 V/s. Además, las relaciones de corriente de pico inversa sobre la corriente de pico directa para los primeros procesos anódico y catódico son cercanas a la unidad, a velocidades de barrido tan bajas como 0.02 V/s. Este comportamiento, junto al hecho que no se observan otros productos electroactivos, permite suponer que los aniones y cationes

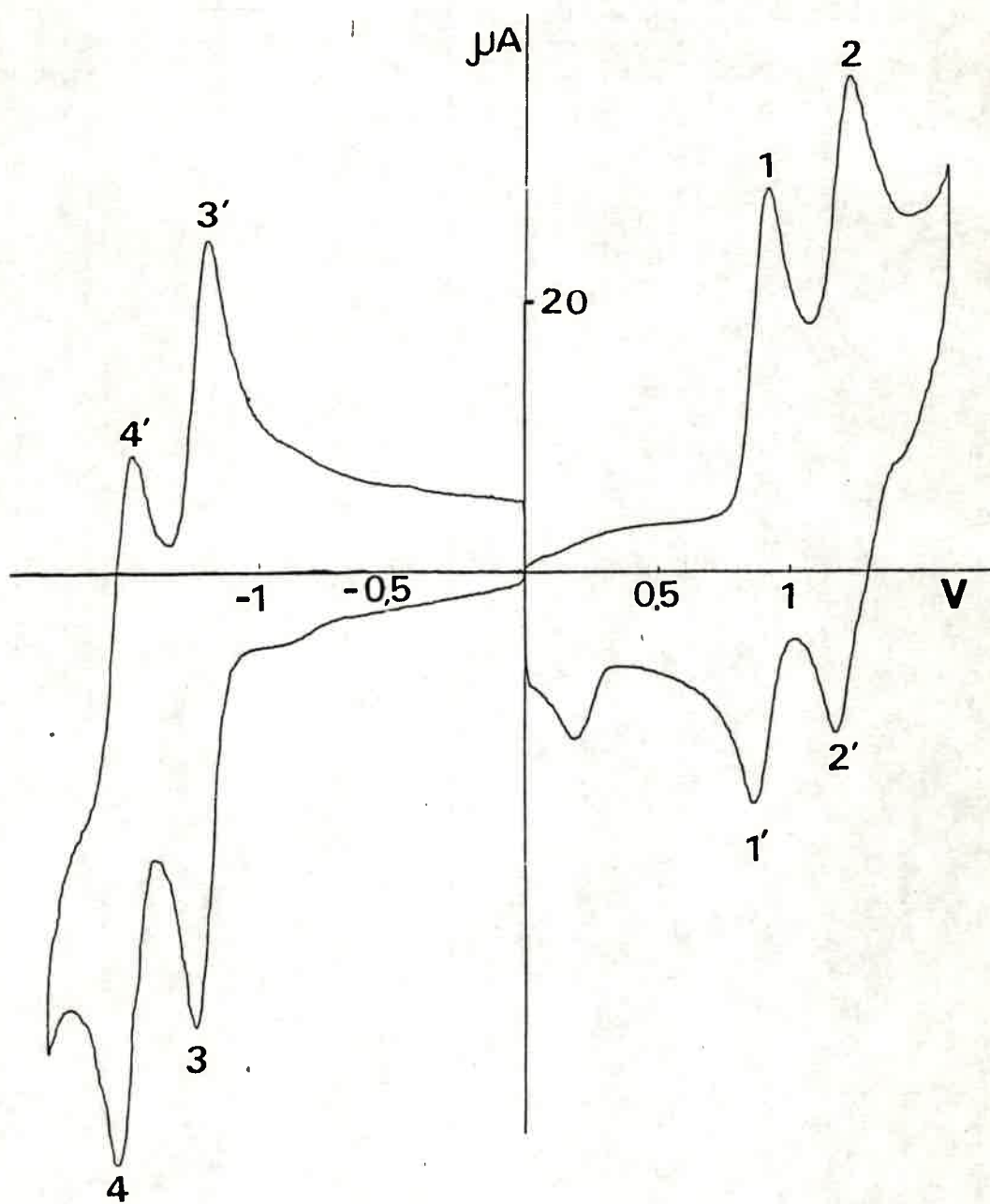
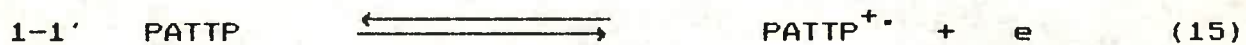


Figura 25 : Voltametría cíclica de PATTP en DCE 0.1 M HFFTBA sobre electrodo de CV ($A = 0.13 \text{ cm}^2$) $[PATTP] = 0.28 \text{ mM}$; $T = 298 \text{ K}$

radicales que se forman son relativamente estables.

Por lo tanto puede plantearse el siguiente mecanismo para explicar el comportamiento voltamétrico de PATTP sobre CV :

Picos



Se debe mencionar que compuestos similares, que incluyen en su estructura núcleos porfirínicos, presentan respuestas electroquímicas con mecanismos similares al aquí presentado¹⁹.

4.4.- Referencias del Capítulo 4.

- 1.- V. Marianovsky, A.A Engovatov, N.T. Ioffe, G.I. Samokhvalov, J. Electroanal. Chem. 66,123, (1975).
- 2.- S.M. Park. J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 216.
- 3.-a).- Grant, J.L. ; Kramer, V.J ; Ding, R.: Kispert, C.D. ; J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 2151
b) Khaled, M. Haddjipetrou, A. Kispert, L. J. Phys Chem 94 (1990) 5164.
c).- Khaled, M. Haddjipetrou, A. Lowell D. Kispert, L. J. Phys Chem 95 (1990) 2438
- 4 a).- D.S. Polcyn ; I. Shain. Anal Chem 38 (1966) 370
b).- R.L. Myers and I. Shain, Anal. Chem. 41 (1969) 980
- 5.-a) C.H. Chen, J.J. Doney, G.A. Reynolds and F.D. Saeva, J. Org. Chem. , 48 (1983) 2757
b).- G.A. Reynolds and F.D. Saeva, J.J. Doney and C.H. Chen. J. Org. Chem. , 49 (1984) 4843
- 6.- J.M.Marioli, J.J. Silber and L. Sereno, Electrochim. Acta, 34 (1989) 127.
- 7.- J. Svorstol, H. Hoiland and J. Songstad, Acta Chem. Scand. B 38 (1984) 885
- 8.- E. Ehrenfreund, D. Moses, A.J. Heeger J. Cornil and J.L. Brédas. Chem. Phys. Letters 196 (1992) 84
- 9.- S. Daniele, G. Bontempelli, F. Mango and M. Fiorani. Ann. Chim. (Rome), 78 (1988) 363.
- 10.- R.S. Nicholson and I. Shain. Anal Chem 36 (1964) 706.
- 11.- R.S. Nicholson. Anal Chem 376 (1965) 1351.
- 12.- R. V. Bensasson, E. J. Land, T. G. Tuscott, Flash Photolysis and pulse Radiolysis, Pergamon Oxford, 1983, p 74.

- 13.- A. J. Bard. Science 207 (1980) 139
- 14.-D. Wöhrlé and D. Meissner. Adv. Mater. 3 (1991) 129
- 15.- L. Otero, N. Vettorazzi, C. Barbero, C. Miras, J.J. Silber and L. Sereno. J. Electroanal. Chem. 321 (1993).
- 16_a)- E. Laviron. J. Electroanal Chem. 52 (1974) 395
- b)- A.P. Brown and F.C. Anson. Anal. Chem. 49 (1977) 1589
- 17.- A. L. Moore, G. Dirks, D. Gust, and T. A. Moore, Photochem. Photobiol., 32 (1980) 691.
- 18.-R.L. Mc Creery. in A.J. Bard (Ed.), Electroanalytical Chemistry. Vol 17, Marcel Dekker, New York, 1991, p. 221.
- 19.-E. Land, D. Lexa, R. Bensansson, D. Gust, T. Moore, A. Moore, P. Lideell, and G. Nemeth. J. Phys. Chem. 91 (1987) 4831.

CAPITULO 5 :

RESULTADOS Y DISCUSION - Datos de Fotoelectroquímica

5.1.- ESTUDIO DE LA RESPUESTA FOTOEDOX DE β -CAROTENO

Existen dos posibilidades de estudiar el comportamiento fotoelectroquímico de β -Caroteno, con el sustrato depositado sobre el electrodo, o mediante la película formada por electrooxidación sobre ánodo de oro. En ambos casos las variables que actúan sobre el sistema son numerosas, la fotocorriente que se produce se puede expresar como una función de estas variables de la siguiente manera:

$$i_{ph} = f (E, C_o, C_r, I^o, \alpha, A, T, S, t, \lambda) \quad (1)$$

donde:

E = potencial aplicado; C_o = concentración de la forma oxidada de la cupla redox en solución; C_r = concentración de la forma reducida; I^o = intensidad de la luz que incide sobre el fotoelectrodo; α = coeficiente de absorción de la sustancia depositada; A = área iluminada, T = temperatura, S = sistema solvente-electrolito soporte; t = tiempo de exposición a la luz; λ = longitud de onda.

5.1.1.- Fotoelectroquímica de la película de β -Caroteno formado por ciclado voltamétrico sobre electrodo de oro.

Se preparó un electrodo modificado sobre una lámina de oro por el método 3 (ver ítem 3.3.1.2. de capítulo 3) y se lo introdujo en la celda de fotoelectrólisis conteniendo el sistema DCE-HFFPTBA 0.1 M con el agregado de la cupla ferroceno-ferrocinio en concentración equimolar de 5×10^{-4} M. El sistema se colocó al potencial de equilibrio ($E = 0.052$ V) mediante el potencióstato (circuito N° 2, ítem 3.5. del capítulo 3) y luego se irradió con luz policromática en forma modulada. El resultado de este experimento se muestra en la Figura 1 (la señal, en ésta figura, es la corriente medida en la salida análogica del potencióstato, sin pasar por el analizador lock-in).

Se obtuvieron fotocorrientes catódicas del orden de 50 nA/cm². Estos resultados son promisorios en cuanto las propiedades fotoeléctricas¹ de este tipo de electrodos. Sin embargo, su análisis no se realizó en mayor profundidad ya que se desconoce aun la estructura del material depositado.

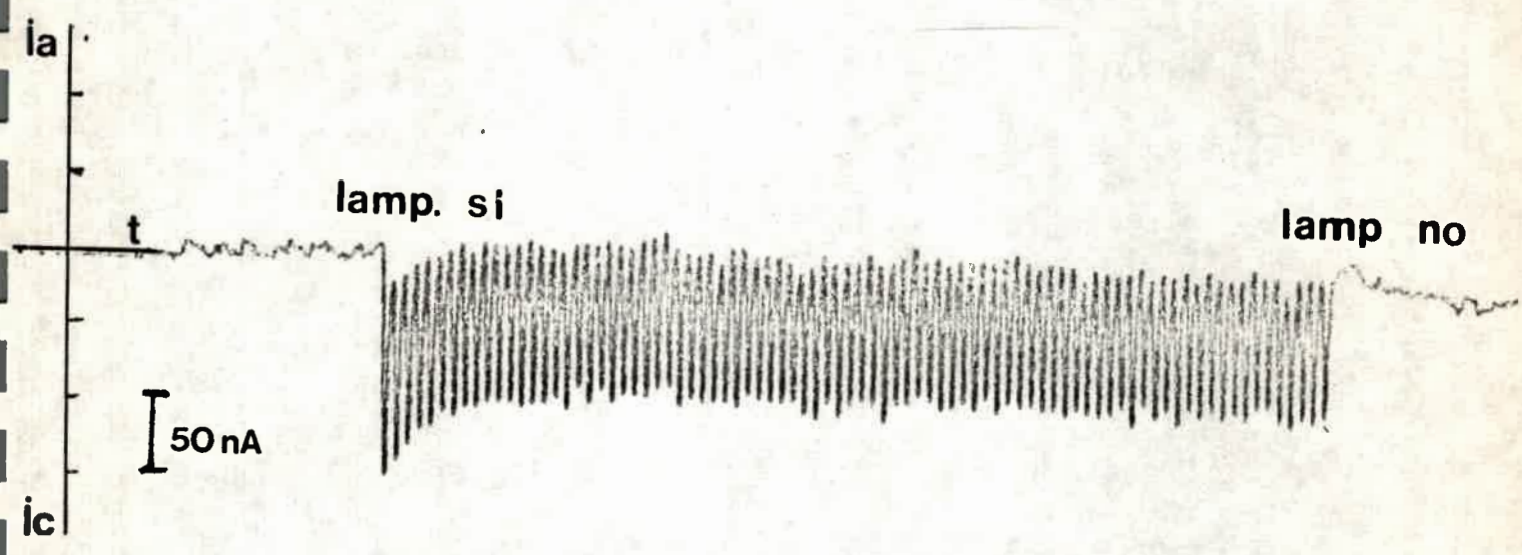


Figura 1 : Fotocorriente de la película de β -Caroteno sobre electrodo de oro (para detalles vease el texto)

5.1.2.- Fotoelectroquímica de β -Caroteno depositado sobre electrodos semitransparente (ITO).

Con el propósito de investigar la respuesta fotoelectroquímica de β -Caroteno, se llevaron a cabo experimentos en los que el sustrato inmovilizado sobre ITO se pone en contacto con aceptores de electrones en la solución, que además contiene electrolito soporte. Esto se realizó considerando que existen antecedentes en la bibliografía que el β -Caroteno es un semiconductor del tipo p^2 (ver ítem 1.4. del capítulo 1). Esta clase de materiales producen fotocorrientes catódicas cuando son irradiados con luz de longitud de onda adecuada, en presencia de aceptores de electrones³.

Con respecto a los aceptores investigados, las mejores respuestas se obtuvieron con cloroanilo y ferrocinio (este último preparado por electrólisis de ferroceno), ambos en ACN-HFFTBA 0.1 M. (se utilizó ACN como solvente debido a que el β -Caroteno es insoluble en el mismo). También se usó con el complejo de Fe^{+3} -EDTA (pH = 7), que presenta la ventaja de que se puede utilizar agua como solvente, con lo que se reduce el ruido eléctrico, al disminuir la impedancia de la celda, siendo un beneficio experimental, dados a los pequeños valores de la señal analizada. La presencia de ruido eléctrico ha sido uno de los mayores inconvenientes experimentales en la medición de señales eléctricas inducidas por luz, principalmente cuando se utilizó el circuito de medida número 2 (circuito potestostático, ver ítem

3.5 del capítulo 3) cuando se analizó el efecto del potencial aplicado sobre la fotocorriente producida.

5.1.2.1.- Fotoelectroquímica en medio no acuoso.

En la Figura 2 se observa la fotocorriente de cortocircuito (circuito número 1) de un electrodo preparado por el método 2. El medio utilizado es ACN-HFFTBA 0.1 M y el aceptor en este caso es clroanilo (0.01 M). La fotorrespuesta es estable por largos períodos, lo que indicaría que la estructura del electrodo permanece inalterada durante el transcurso del experimento. En todos los casos la iluminación de los electrodos induce fotocorrientes catódicas como se espera para un semiconductor del tipo p.

Se debe señalar que el electrodo base, en el mismo medio, produce fotocorrientes que son despreciables en comparación con las que se observan cuando el sustrato se halla depositado sobre aquél.

La presencia de oxígeno en la solución produce la fotodescomposición del electrodo. Se conoce que el estado excitado del β -Caroteno reacciona con el oxígeno molecular produciendo varios productos de descomposición⁴. Esto explicaría el hecho de que la fotocorriente decrece con el tiempo de exposición, si la solución no ha sido desoxigenada convenientemente. Este fenómeno se muestra en la Figura 3.

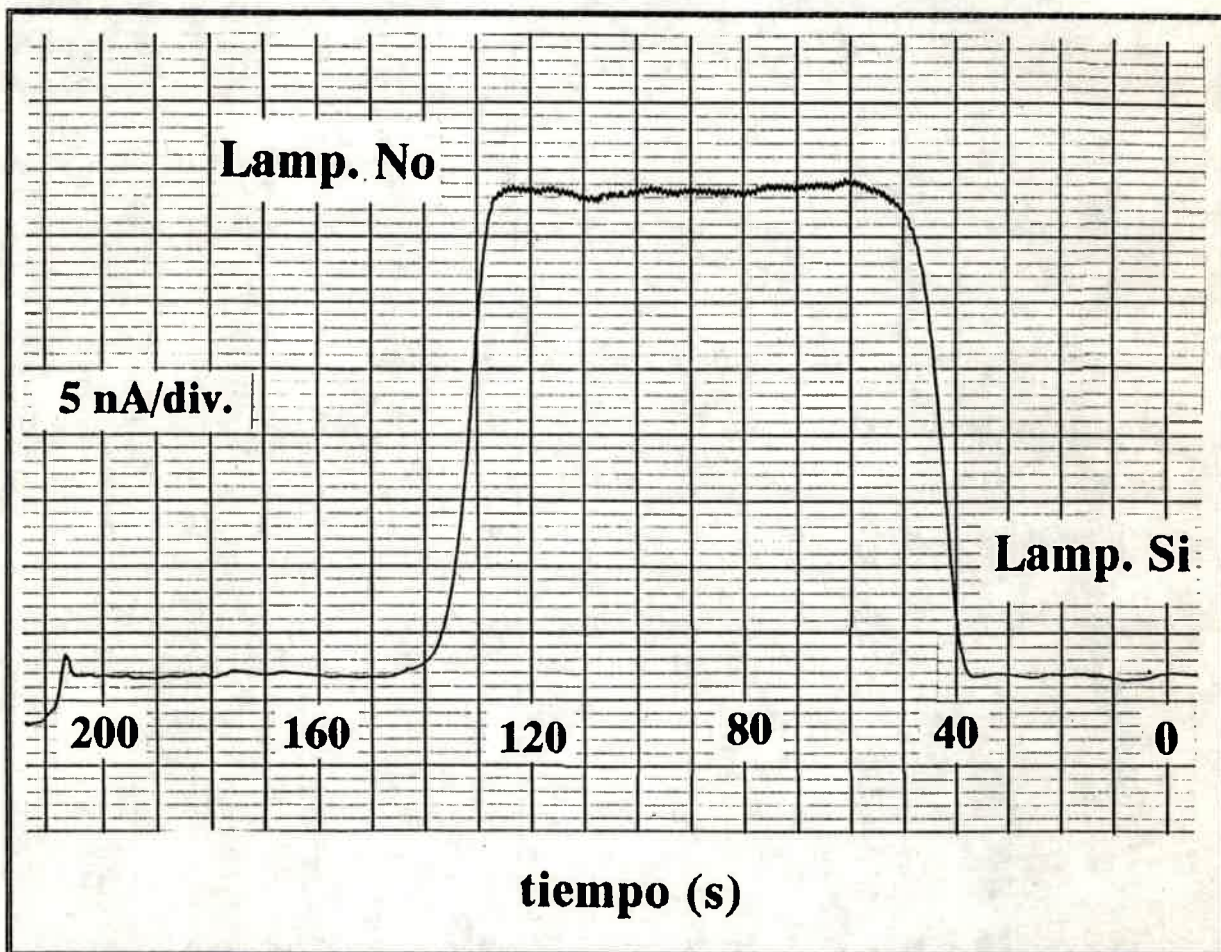


Figura 2 : Fotocorriente de cortocircuito (circuito N^o 1) de β -Caroteno en ACN HFFTBA 0.1 M ; cloranilo 0.01 M.

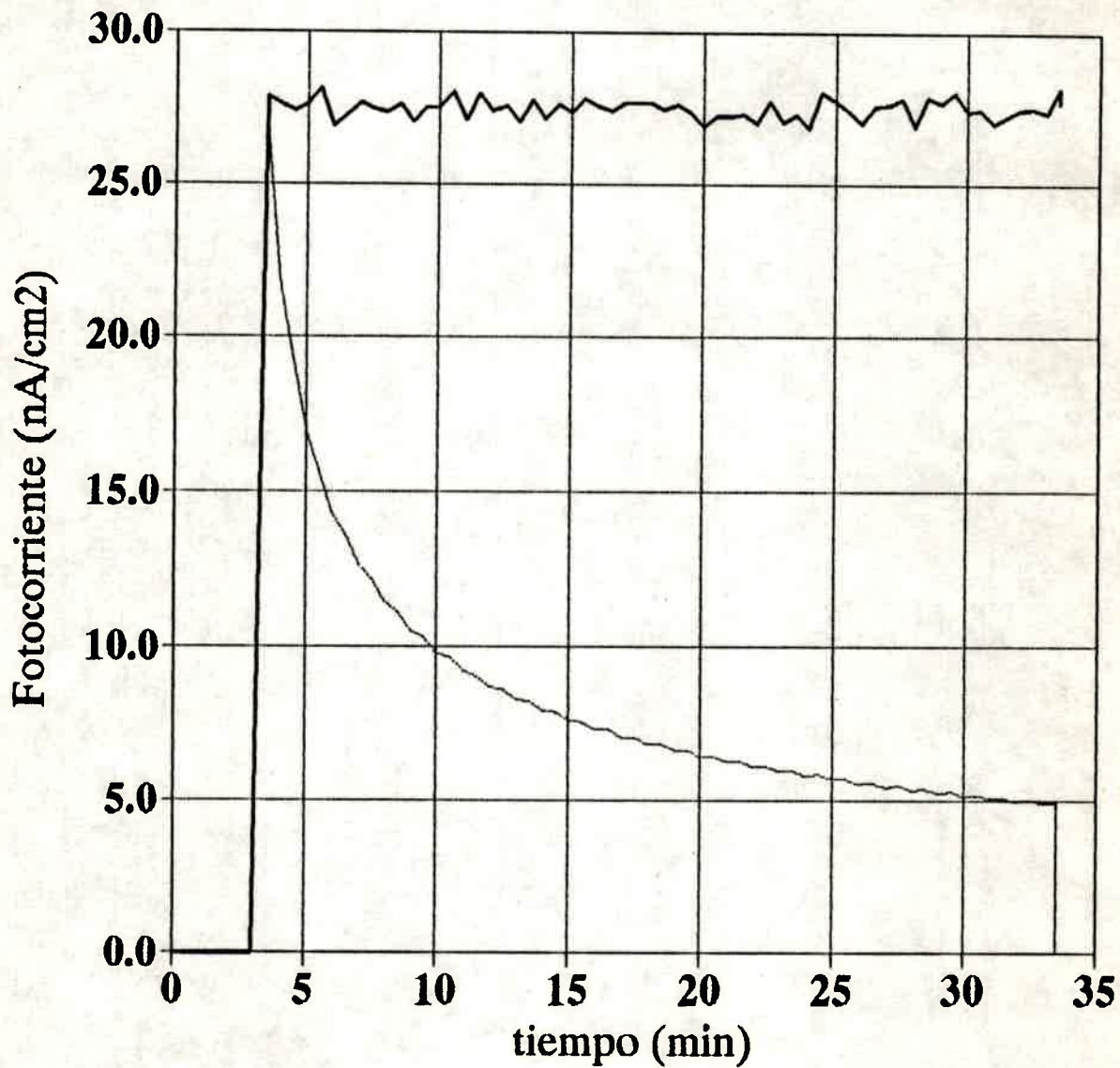
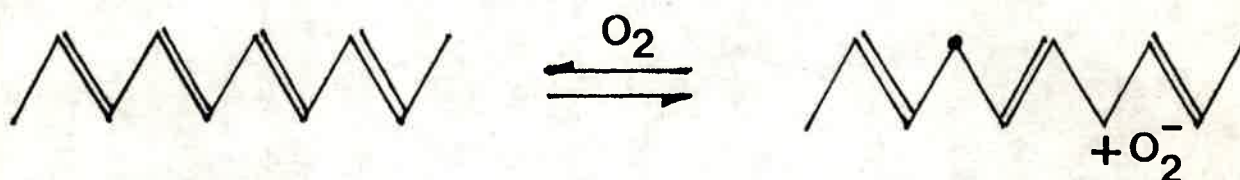


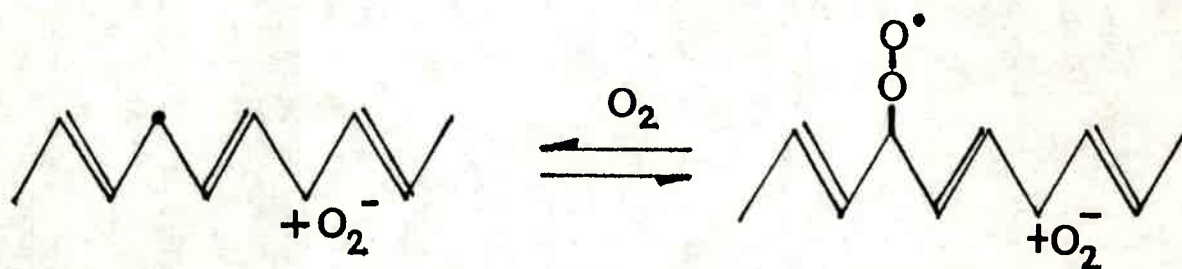
Figura 3 : Fotocorriente de cortocircuito (circuito N^o 1) del sistema β -Caroteno/cloranilo en ausencia (trazo continuo) y presencia de oxígeno disuelto en la solución (trazo punteado) en las condiciones de la figura 2.

El hecho de que el β -Caroteno se comporte como un semiconductor del tipo p podria explicarse en base al reciente trabajo publicado por Nguyen y col⁵ quienes proponen la formación de polarones de β -Caroteno por acción del oxígeno molecular. En el citado trabajo se considera al oxígeno como un dopante del tipo p de β -Caroteno, y se propone el siguiente mecanismo de formación :

I.- En un primer paso la molécula de oxígeno oxida una unión doble para dar un polarón :



II.- Una segunda molécula de oxígeno se combina con un solitón para dar un peróxido.



La existencia de este polarón explicaría los resultados obtenidos en los estudios de fotoelectroquímica, ya que permite fundamentar el comportamiento del β -Caroteno como semiconductor de tipo p, donde el oxígeno es el dopante. Por otra parte, se ha informado la formación de películas de β -Caroteno dopado con yodo⁶, las que presentan una absorción fuerte a 990 nm, como ocurre con los monocationes carotenoides. Las películas se prepararon con la misma metodología aquí descrita (metodo 2).

5.1.2.1.1.-Dependencia de la fotocorriente con la longitud de onda de iluminación

El estudio de la intensidad de corriente en función de la longitud de onda de iluminación muestra que el espectro de acción de fotocorriente repite prácticamente el de absorción del β -Caroteno (Figura 4). Este hecho indica que la excitación del caroteno sería la primer etapa del proceso global, y que la absorción de radiación por parte del β -Caroteno es el fenómeno responsable del fotoefecto.

Por otra parte, aplicando la teoría de los semiconductores, se puede establecer que las energías de la banda de conducción y de valencia están separadas por 2.6 eV. Este valor se determina a partir de la menor energía de fotón necesaria para producir fotocorriente, que se obtiene del espectro de acción (ver ítem 2.5.2.3. del capítulo 2).

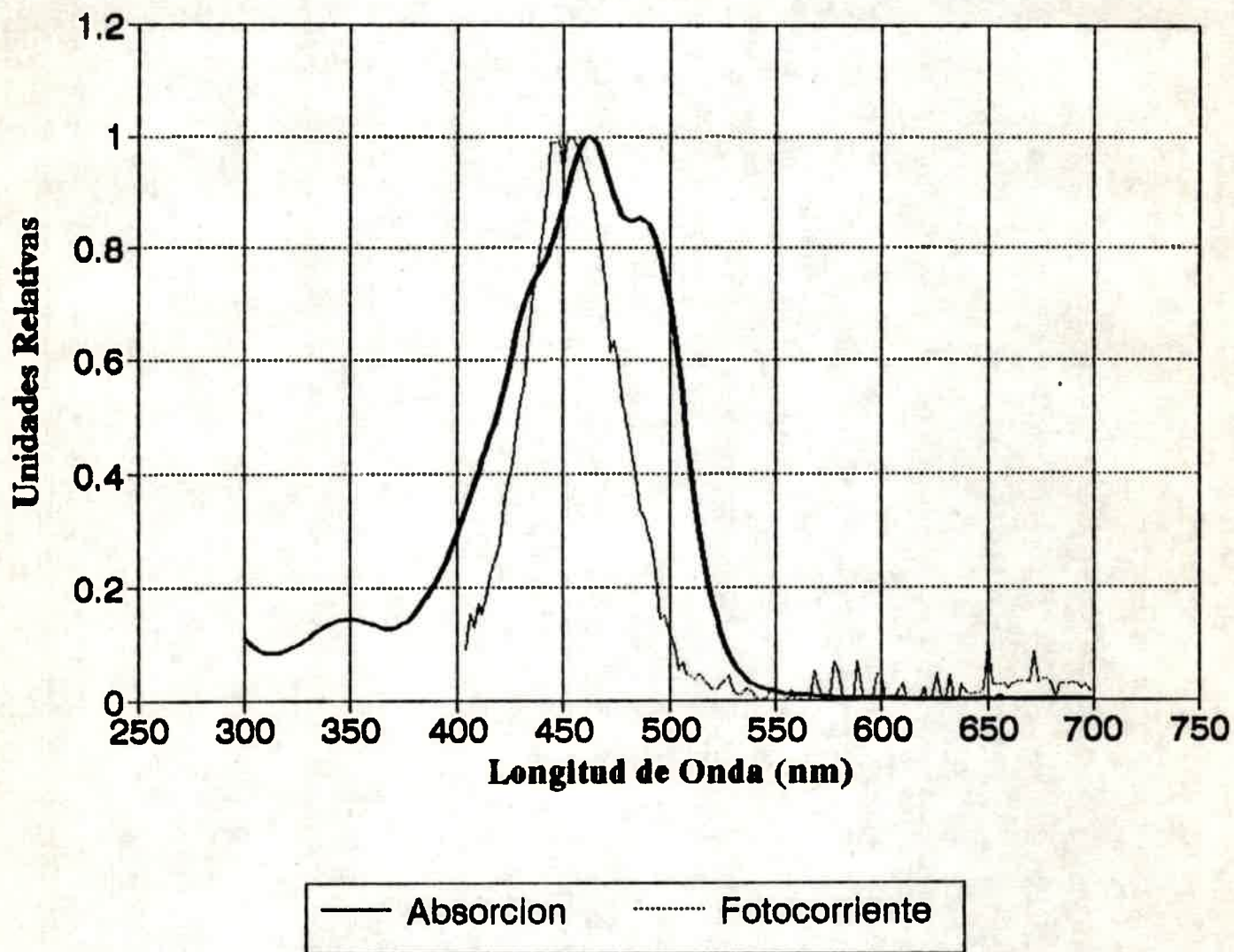


Figura 4: Fotocorriente de cortocircuito de electrodos ITO modificados con β -Caroneto en funci3n de la longitud de onda de iluminaci3n en acetonitrilo HFFTBA 0.1 M ; cloranilo 0.01M

5.1.2.1.2.-Dependencia de la fotocorriente con la intensidad de la luz.

Para analizar la incidencia que tiene la intensidad de la luz que llega al fotoelectrodo sobre las fotocorrientes producidas, se llevaron a cabo experimentos en los que la radiación atraviesa soluciones de β -Caroteno de distintas concentraciones, las que hacen disminuir su intensidad.

El procedimiento consiste en preparar soluciones de β -Caroteno de distintas concentraciones y colocarlas en celdas espectrofotométricas de paso óptico de 1 cm. El espectro de transmitancia de estas soluciones se toma mediante un espectrofotómetro y es digitalizado y transferido a una hoja de cálculo, para las posteriores operaciones matemáticas. Luego las celdas se colocan en el camino óptico del haz de luz blanca que incide sobre el fotoelectrodo, con lo que se disminuye así su intensidad. De este modo se registra la fotocorriente producida.

Luego se correlaciona la fotocorriente (i^l) relativa a su valor sin atenuar (i^0), con la intensidad de la radiación (I^l) relativa a la intensidad total (I^0). Esta puede obtenerse a partir de la ecuación general :

$$I^0 = \int I_{(\lambda)}^0 d\lambda \quad (2)$$

Aplicando la ley de Lambert y Beer para β -Caroteno, la intensidad de luz transmitida por la celda puede calcularse a partir de la expresión :

$$I_{(\lambda)}^l = I_{(\lambda)}^0 \exp(-\epsilon_{\lambda} b c_i) \quad (3)$$

La intensidad total transmitida en el intervalo de longitud de onda entre 300 y 700 nm sera entonces

$$I^i = \int_{300}^{700} I^i(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

Por otra parte, si se supone que la fotocorriente es una función lineal de la intensidad de luz⁷ (ver ítem 2.5.2.3. del cap. 2) :

$$i^0 = k (I^0) \quad \text{y} \quad i^i = k (I^i) \quad (5)$$

Tomado valores relativos para evitar las influencias de las fluctuaciones de la fuente de radiación o del fotoelectrodo, se tiene que :

$$i^i / i^0 = (I^i) / (I^0) \quad (5)$$

Al graficar i^i / i^0 vs $(I^i) / (I^0)$ esta ecuación predice una recta con pendiente unitaria y ordenada al origen nula, lo que se verifica experimentalmente en el sistema bajo estudio, como se muestra en la Figura 5.

Este hecho confirma que es la absorción de luz por parte del β -Caroteno el proceso responsable de la fotocorriente producida, ya que esta disminuye cuando se filtra la luz en el rango de longitudes de onda donde absorbe el sustrato. Además el filtro utilizado es el propio carotenoide, lo que implica que la luz que incide en el fotoelectrodo disminuye en intensidad en forma proporcional a la absorbancia del β -Caroteno.

Se puede concluir que la fotocorriente generada es proporcional al número de pares hueco-electron creados por excitación en la película de β -Caroteno (ecuación 112 cap 2).

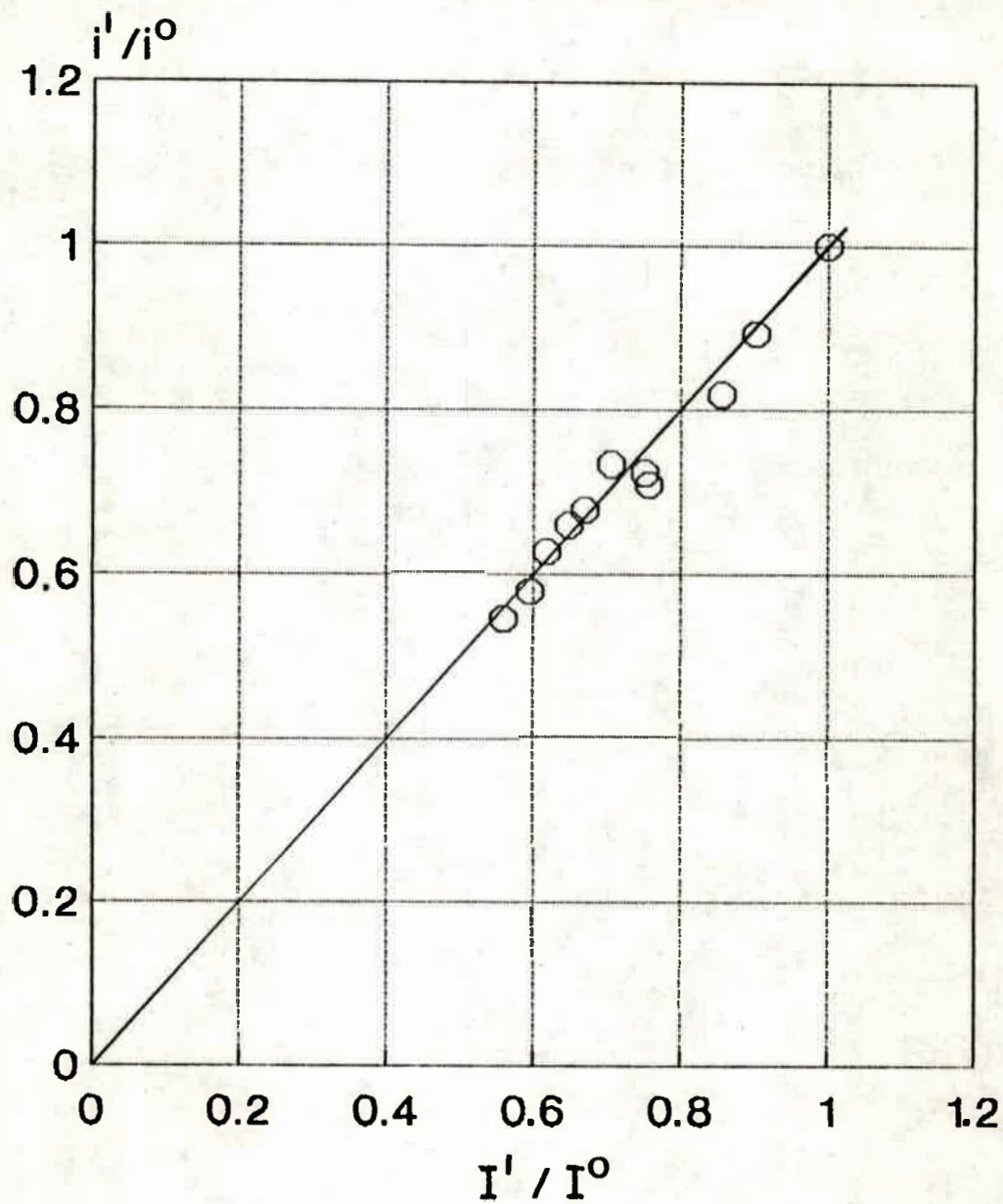


Figura 5 : Fotocorriente relativa en función de la intensidad de luz relativa (para detalles ver el texto)

5.1.2.1.3.- Efecto de la concentración del aceptor sobre la fotocorriente producida.

El fotoefecto depende de la concentración del aceptor cloranilo, como se indica en la Figura 6. Cuando su concentración es nula la fotocorriente que se produce es muy pequeña y decrece con el tiempo de irradiación. Por el contrario, la fotocorriente aumenta con el aumento de concentración del cloranilo, y alcanza un valor constante.

Si en lugar de un donador de electrones se coloca en solución compuestos dadores (ej. Co^{+2} , Fe^{+3} , tal como se hizo en fotoelectroquímica de medio acuoso) no se producen fotocorrientes que sea detectables.

En principio, tanto el β -Caroteno como el aceptor se hallan involucrados en el proceso de transformación de energía radiante en energía eléctrica. La dependencia de la fotocorriente con la concentración del aceptor y la intensidad de la luz indican que el paso determinante de la velocidad del proceso global es la transferencia de cargas en la interfase electrodo-solución electrolítica, y que por lo tanto, los efectos conductivos en la película no limitan el valor de la corriente generada. Además, se puede proponer que la interfase fotoactiva está formada por el sustrato β -caroteno y la solución electrolítica y no la interfase que existe entre el electrodo base (ITO) y la película de β -Caroteno.

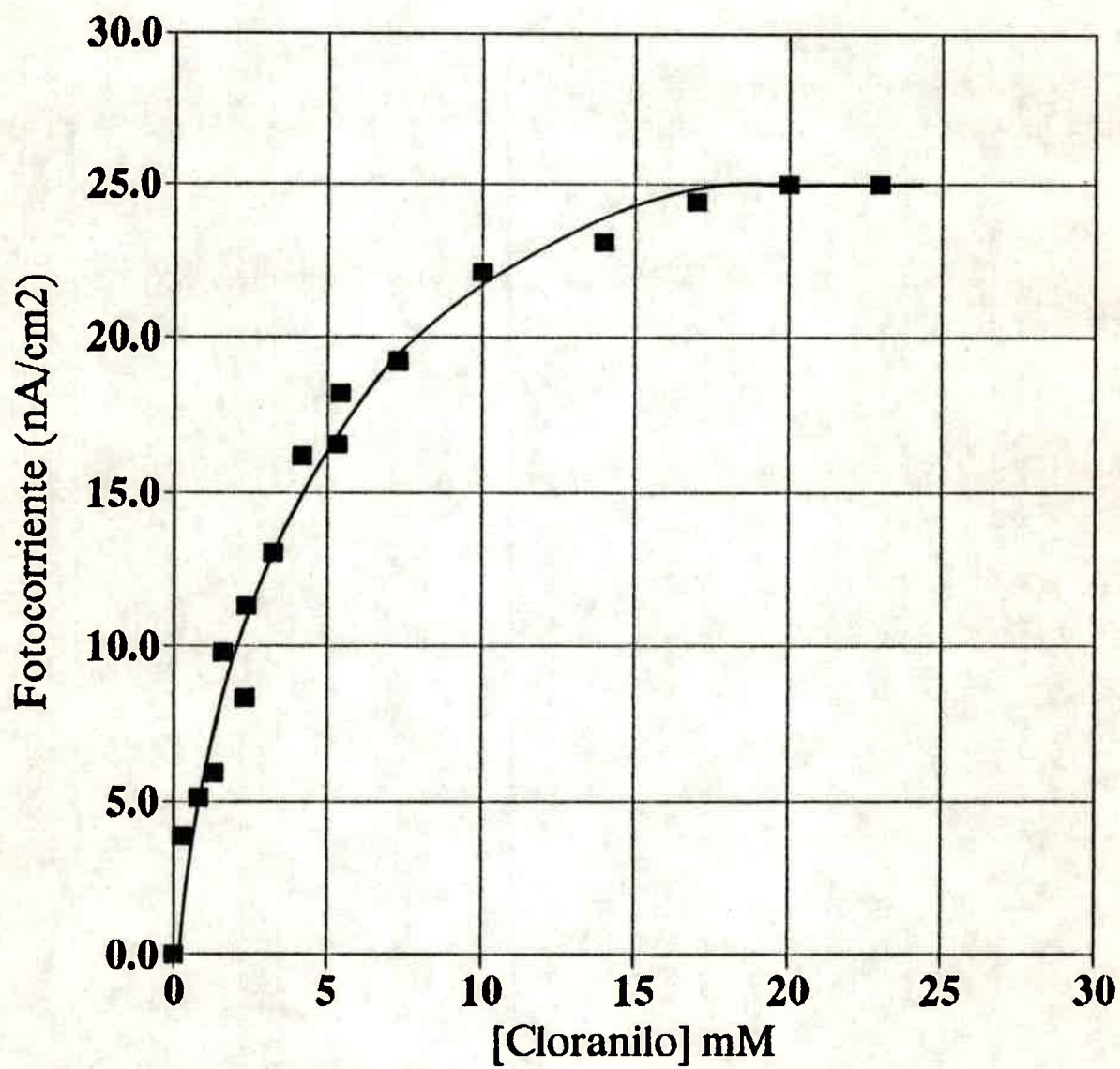


Figura 6: Efecto de la concentración del aceptor cloranilo sobre la producción de fotocorriente de cortocircuito de β -Caroteno.

5.1.2.1.4.-Dependencia de la fotocorriente con la cantidad de material fotoactivo

Con el fin de estudiar la relación entre la absorción de radiación por parte de la película de β -Caroteno y la producción de fotocorrientes, se realizaron experimentos con el sustrato inmovilizado sobre ITO con distintos espesores de película, a los que se les registró su espectro de absorción. El espesor de las películas se lo tomó como proporcional a su absorbancia a 452 nm, correspondiendo al máximo de absorción.

En la Figura 7 se muestra la fotocorriente producida en función de la absorbancia del electrodo. Se obtiene una respuesta lineal, lo que indica que la producción de fotocorriente depende de la absorción de radiación por parte del sustrato carotenoide: a medida que el espesor del semiconductor orgánico aumenta, la cantidad de radiación absorbida es mayor, lo que se traduce en un incremento de la fotocorriente. Evidentemente, los pares hueco-electrón formados en el seno del semiconductor orgánico contribuyen al proceso que se verifica en la interfase. La transferencia de pares o excitones es un proceso básico muy importante en la generación de fotocorrientes en las películas formadas por colorantes⁸⁻⁹. Por lo tanto la dependencia de la fotocorriente con la concentración superficial de β -Caroteno puede interpretarse como lo hicieron como Mizutani y col. para merocianina¹⁰: el incremento de la concentración causa el aumento de los pares hueco-electron en el seno de la película, los que pueden difundir hacia la interfase y generar la fotocorriente. Este hecho está de acuerdo cualitativamente con lo predicho a partir de las ecuaciones 113-116 del capítulo 2, desarrolladas

para semiconductores inorgánicos. Además estos resultados confirman el hecho de que la interfase fotoactiva es la formada por el β -Caroteno y la solución electrolítica, ya que si correspondiera a la interfase entre el sustrato y el electrodo base, la fotocorriente debería disminuir en intensidad al aumentar el espesor del depósito, debido a que este filtra la radiación que incide sobre el fotoelectrodo.

5.1.2.2.-Fotoelectroquímica en medio acuoso.

Para poder analizar la fotocorriente producida en función del potencial aplicado se utilizó el circuito número 2. En la práctica fue imposible obtener datos reproducibles con este circuito en medio no acuoso, debido al alto nivel de ruido eléctrico que se produce por efecto de la impedancia de la celda. Por lo tanto se investigó la posibilidad de utilizar agua como solvente.

Se analizó la respuesta en fotocorriente cuando el electrodo se polariza por medio de un potencióstato de bajo nivel de ruido. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando Fe^{3+} -EDTA 0.01 M (pH=7) como grupo aceptor en solución acuosa. Esto último permitió obtener datos más reproducibles, ya que el nivel de ruido disminuye considerablemente en comparación con el sistema no acuoso.

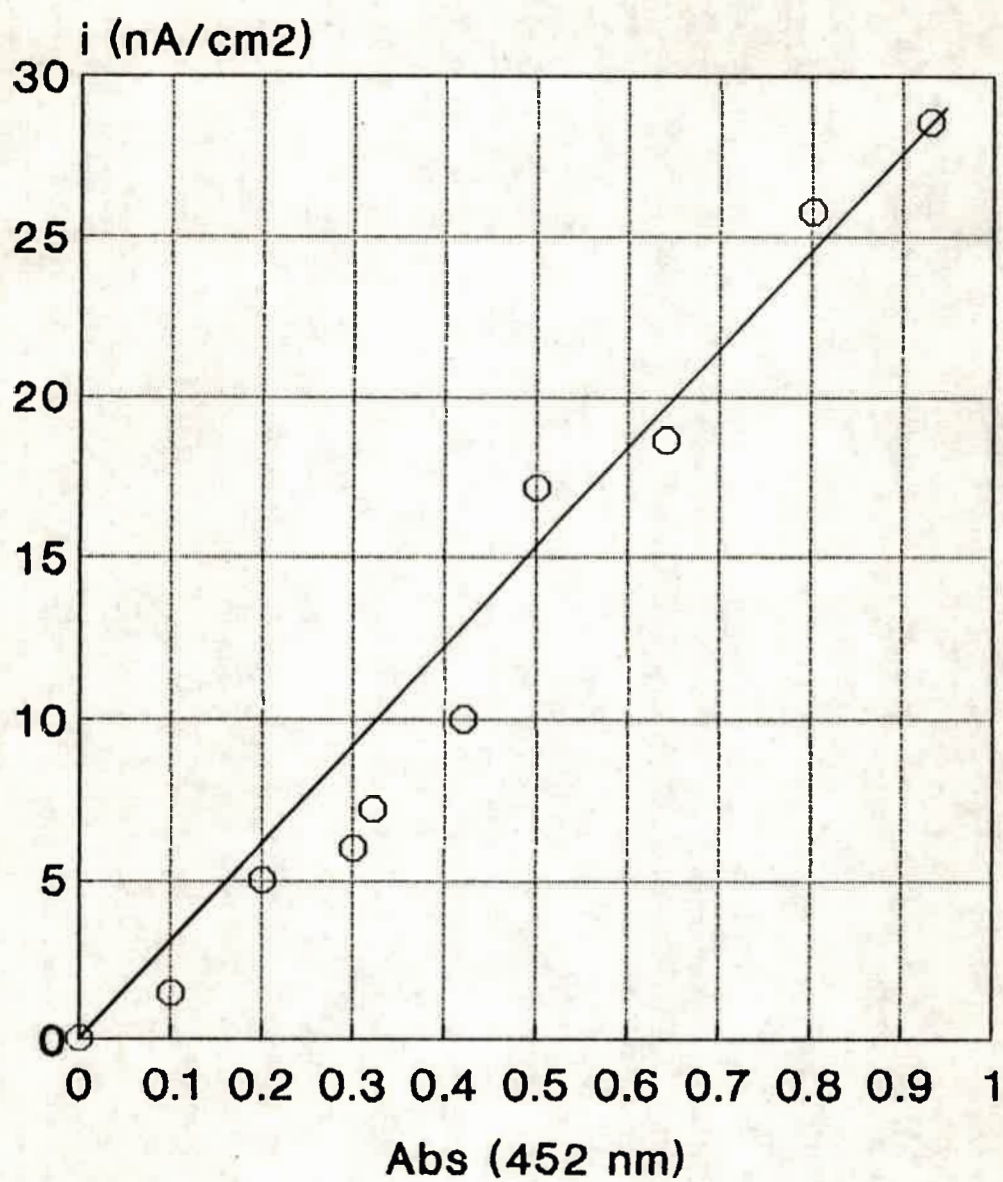


Figura 7 : Fotocorriente de cortocircuito para electrodos de β -Caroteno de distintos espesores en funci3n de su absorbancia.

5.1.2.2.1.- Curva corriente-Potencial en oscuridad.

Con el fin de determinar las propiedades del fotoelectrodo como un semiconductor orgánico se procedió a realizar curvas corriente-potencial en condiciones potenciostáticas. Para ello se incrementa el potencial de electrodo a partir de su potencial de reposo (corriente nula) (E_r), manteniendoselo en la oscuridad y se registró la corriente estacionaria que se produce.

En la Figura 8 se muestra la curva corriente-potencial de fotoelectrodos de β -Caroteno en medio $\text{Fe}[\text{EDTA}]^{-1/-2}$ 0.01 M. Como puede observarse, se trata de un proceso de banda de conducción, ya que la corriente catódica es dependiente del potencial, mientras que la anódica es independiente del mismo¹¹ como lo prevee la teoría para este tipo de procesos (ver ítem 2.5.2.2. del cap. 2)

El proceso anódico que comienza a potenciales cercanos a 0.4 V se debe a la oxidación del sustrato carotenoide, que implica la destrucción del depósito y consecuentemente del semiconductor. Este proceso, conocido en teoría de semiconductores como disolución anódica, es normalmente un proceso de banda de valencia, ya que involucra los huecos que allí se encuentran¹²

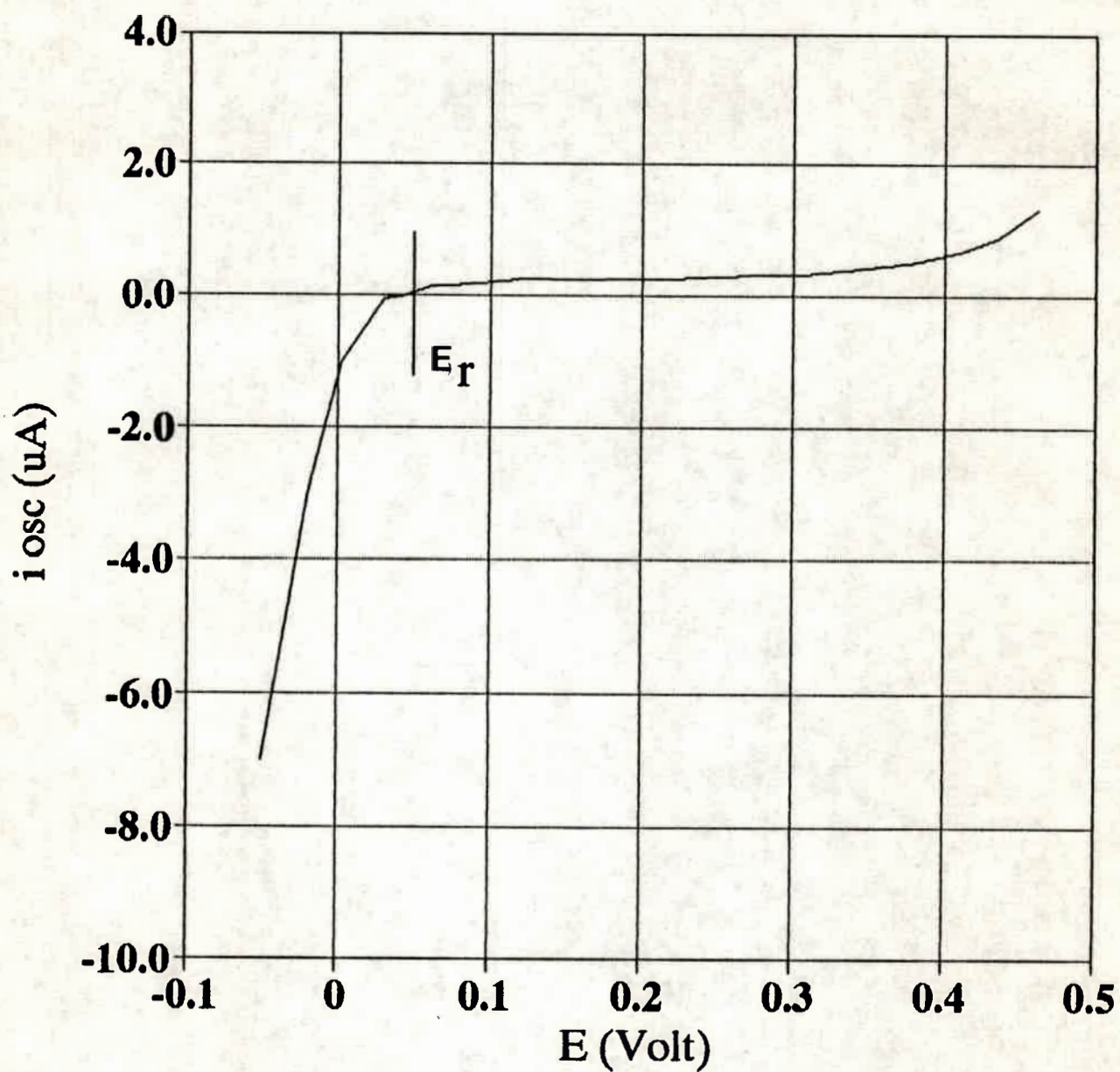


Figura 8 : Curva corriente potencial en la oscuridad de electrodos ITO modificados con β -Caroteno en $Fe[EDTA]^{-1/-2}$ 0.01 M (pH = 7) E_r = potencial de reposo (corriente nula)

5.1.2.2.2.- Dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado. Evaluación del potencial de banda plana.

Para analizar el efecto del potencial aplicado sobre la fotocorriente producida se realizaron experiencias del tipo de la descrita en el ítem anterior, pero ahora iluminando el electrodo y detectando solamente la fotocorriente, mediante el amplificador sensible a fase.

La curva fotocorriente-potencial aplicado se muestra en la Figura 9. El comportamiento del sistema es similar al de un semiconductor inorgánico¹³. De esta experiencia se puede evaluar el potencial de banda plana del semiconductor, es decir el potencial en que comienza a producirse fotocorriente (ver ítem 2.5.2.3 del capítulo 2), que en este caso arroja un valor de -5.12 eV ¹⁴.

Se debe señalar que el potencial informado puede diferir del potencial de banda plana verdadero, debido a que la determinación experimental está afectada por el medio y la cupla redox utilizada. Puede ocurrir que se necesite una cierta caída del campo eléctrico, antes de que se verifique la producción de fotocorriente. Por ésto el dato experimental obtenido es conocido en la literatura como "onset potential", es decir el potencial experimental que coincide con el comienzo de señales de fotocorriente. Este potencial puede tomarse como una aproximación del potencial de banda plana¹³.

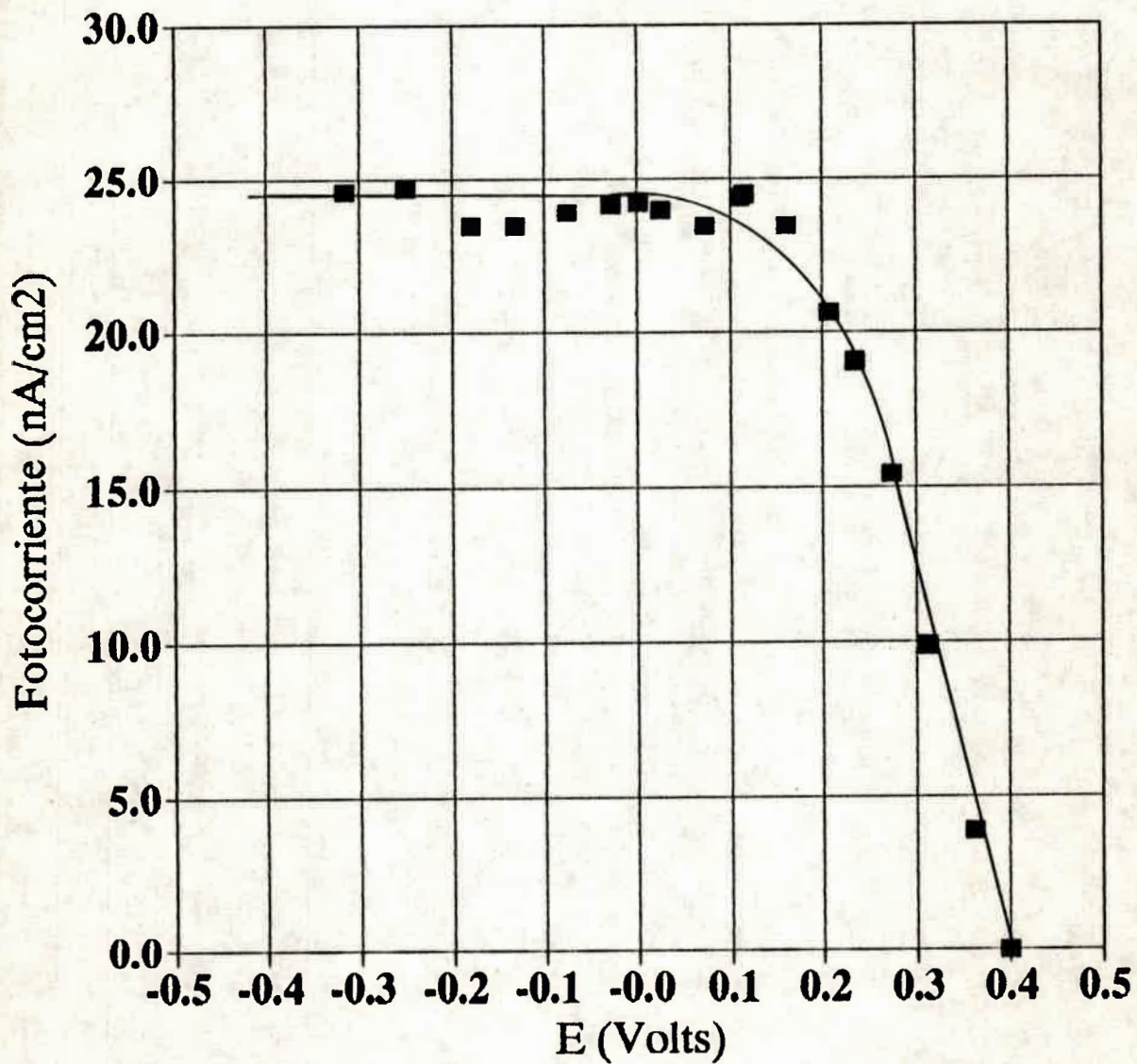
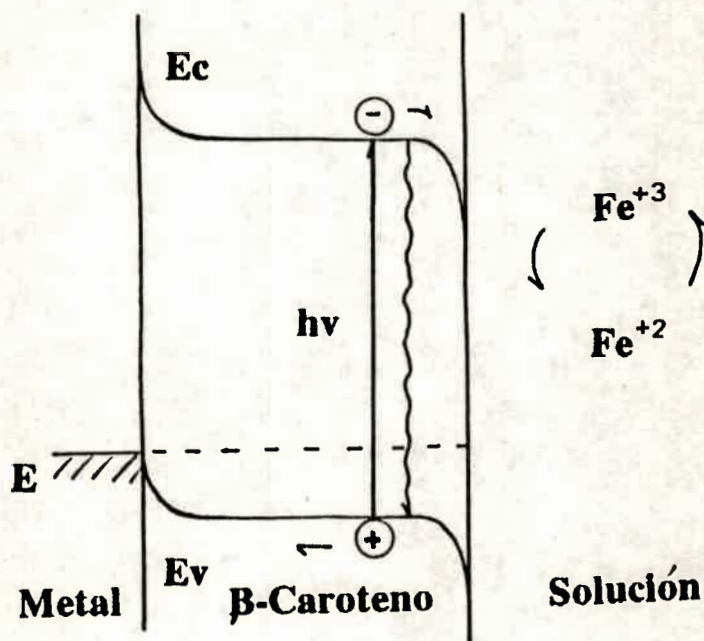


Figura 9 : Fotocorriente del sistema β -Caroteno - Fe^{+3} -EDTA 0.01 M (pH = 7) en función del potencial aplicado.

Por otra parte, las medidas directas de fotocorriente, sin emplear el amplificador sensible a fase, permiten determinar que la fotocorriente es catódica en todos los casos analizados. Esto último confirma el carácter donador de los carotenoides excitados, que son capaces de transferir electrones a las quinonas y otros aceptores como el Fe^{+3} , comportándose como semiconductores de tipo p.

Por lo tanto, en base a la evidencia experimental, se propone el siguiente mecanismo para el fenómeno fotoeléctrico observado, cuando se iluminan electrodos formados por una película de β -Caroteno sobre un conductor electrónico en presencia de moléculas aceptoras de electrones.



En el semiconductor orgánico del tipo p se generan pares hueco-electron cuando se lo irradia con luz de longitud de onda adecuada. El exceso de portadores minoritarios (electrones) produce una modificación del cuasinivel de Fermi de los mismos

(ver ítem 2.5.1. del capítulo 2), de forma que para retornar al estado de equilibrio el semiconductor cede electrones al aceptor en solución, mientras que los huecos en la banda de valencia (portadores mayoritarios) conducen la corriente eléctrica hacia el electrodo base.

5.2.-Fotoelectroquímica de AF β C.

Para analizar la respuesta fotoelectroquímica del AF β C se realizaron experimentos en los que el sustrato, inmovilizado por el método de evaporación de solvente sobre electrodos (ITO), es puesto en contacto con aceptores de electrones en solución acuosa junto al electrolito soporte. Dada la respuesta adecuada del sistema Fe⁺³-EDTA con β -Caroteno, se utilizó este mismo aceptor en el presente caso.

5.2.1.-Dependencia de la fotocorriente con la longitud de onda de iluminación

El análisis la intensidad de fotocorriente con la longitud de onda de iluminación muestra que, como en el caso del β -Caroteno, el espectro de acción es muy similar al de absorción del sustrato (Figura 10). Este hecho indica que la excitación del caroteno es el primer paso del proceso global de producción de fotocorriente, y que la absorción de radiación por parte del sustrato es el fenómeno responsable del fotoefecto.

Desde el punto de vista de los semiconductores, se puede establecer que los planos de energía de las bandas de conducción y de valencia están separados por 3.1 eV (la menor energía de fotón necesaria para producir fotocorriente).

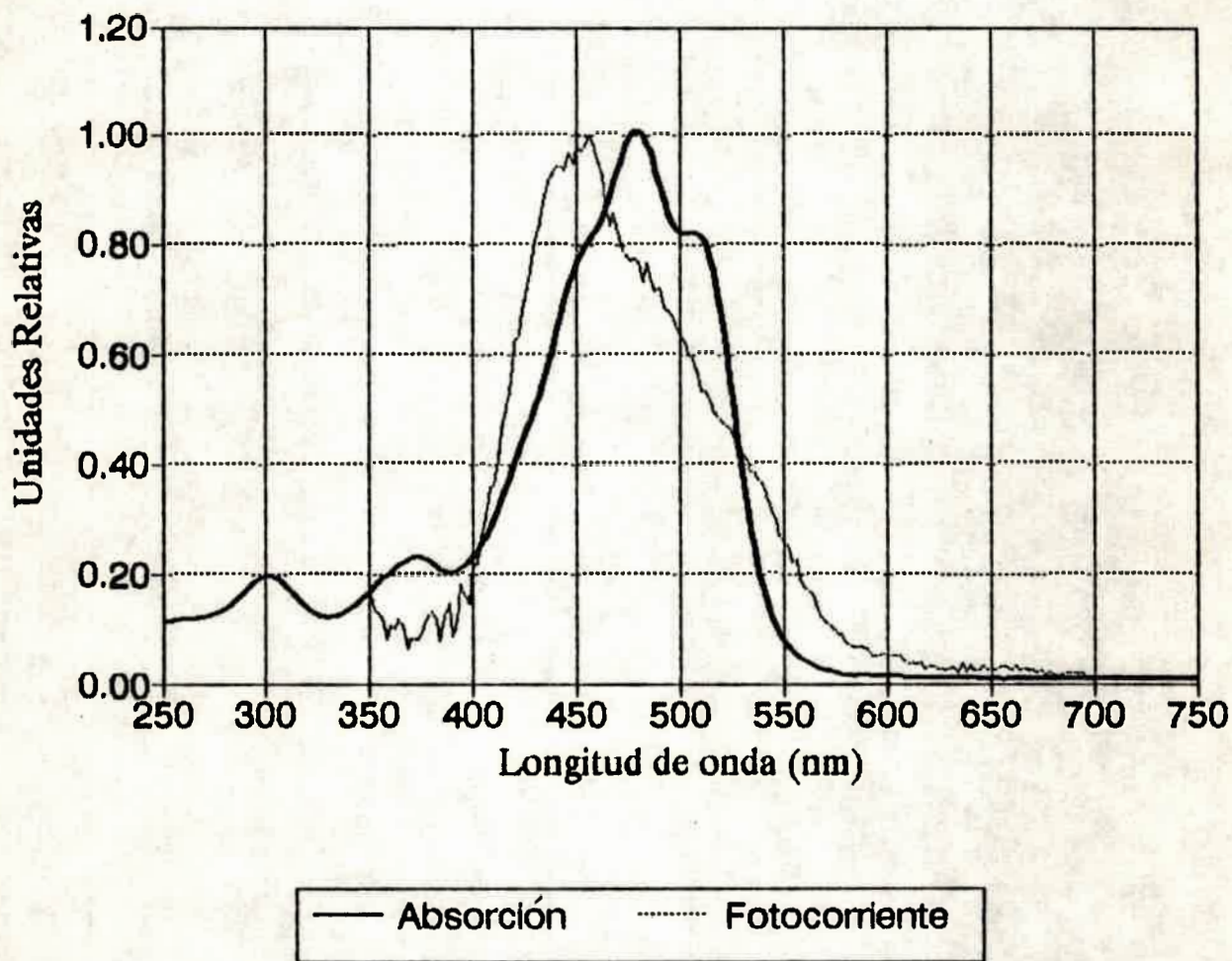


Figura 10 : Fotocorriente de cortocircuito de ITO modificados con AF β C en función de la longitud de onda de iluminación.

5.2.2.- Dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado. Evaluación del potencial de banda plana.

La curva fotocorriente-potencial aplicado en el caso de AF β C se muestra en la Figura 11. El potencial de banda plana del semiconductor, considerando que este se verifica al valor de potencial que comienza a producirse fotocorriente, es de - 5.14 eV.

La fotocorriente producida es catódica en todos los casos analizados. Esto permite confirmar el carácter donador de este tipo de carotenoide. Este comportamiento también fue establecido por experiencias fotoquímicas en moléculas complejas que mimetizan los pasos primarios de la fotosíntesis natural¹⁵.

5.3.- Fotoelectroquímica de PATTP

Para analizar la respuesta fotoelectroquímica de PATTP el sustrato se inmovilizó por el método de evaporación de solvente sobre electrodos semitransparentes (ITO) y como en el caso anterior, se puso en contacto con aceptores de electrones en solución acuosa, junto al electrolito soporte. Se utilizó el mismo sistema redox que el caso de los carotenoides, es decir. Fe⁺³-EDTA 0.01 M (pH = 7)

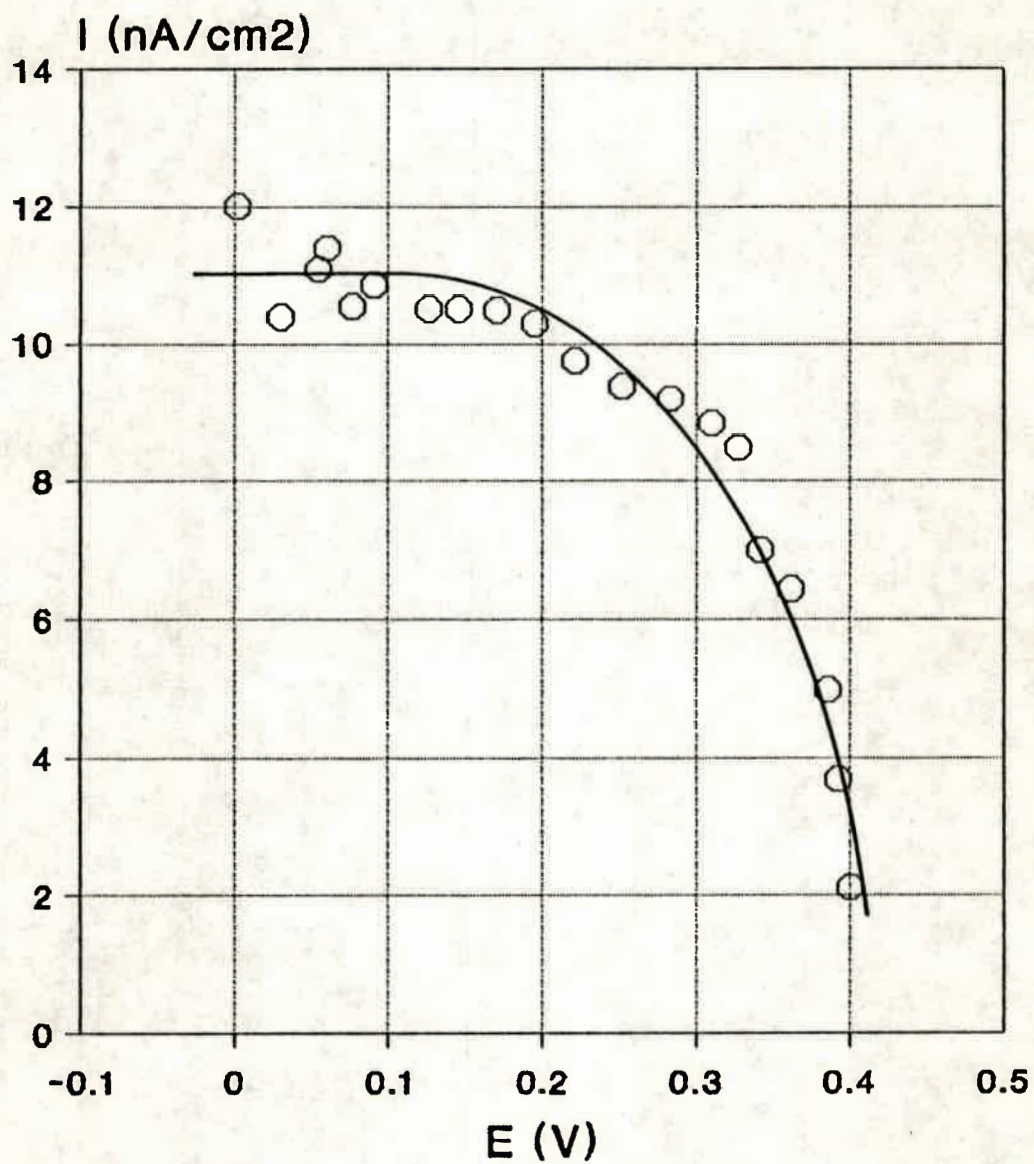


Figura 11 : Fotocorriente del sistema AF β C - Fe⁺³-EDTA 0.01 M (pH = 7) en funcion del potencial aplicado.

5.3.1.- Dependencia de la fotocorriente con la longitud de onda de iluminación

El análisis de la intensidad de fotocorriente en función de la longitud de onda de iluminación, muestra que el espectro de acción es muy similar al de absorción del sustrato (Figura 12). Este hecho comprueba que la excitación de la porfirina es el primer paso del proceso global de producción de fotocorriente y que es la absorción de radiación por parte del sustrato el fenómeno responsable del fotoefecto.

Desde el punto de vista de los semiconductores, se puede establecer que los planos de energía las bandas de conducción y de valencia están separados por 3.1 eV (la menor energía de fotón necesaria para producir fotocorriente).

5.3.2.- Dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado. Evaluación del potencial de banda plana.

La variación del cuadrado de la fotocorriente (ecuación 118 cap. 2) producida con potencial aplicado para PATTP, se muestra en la figura 13. Mediante la extrapolación a corriente nula, es posible establecer el potencial de banda plana del semiconductor, que en este caso es de 0.47 V.

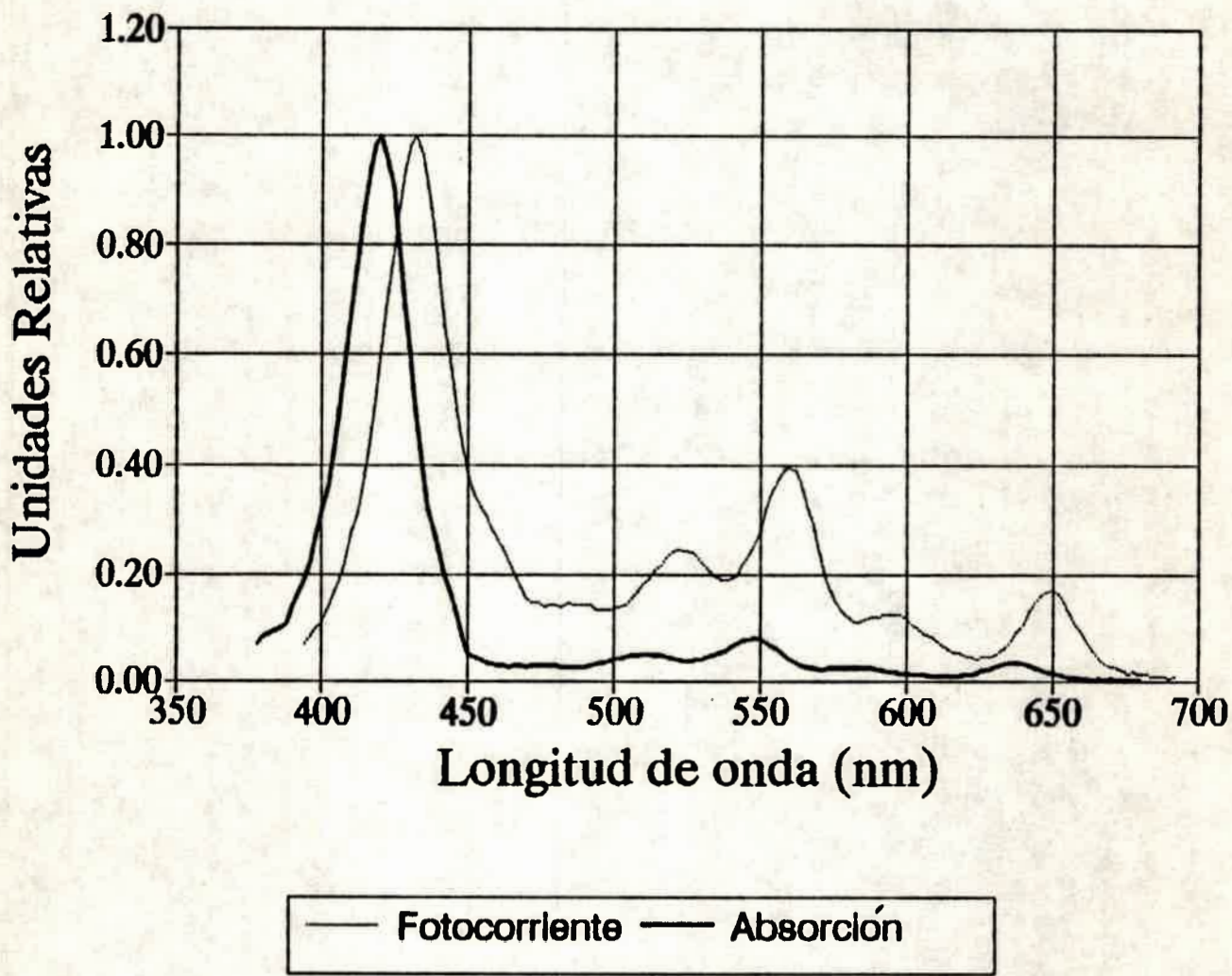


Figura 12 : Fotocorriente de cortocircuito de electrodos ITO con PATTP en función de la longitud de onda de iluminación.

La fotocorriente producida es catódica en todos los casos analizados, como se observa en la Figura 14, donde se registra la corriente del circuito en forma directa, sin pasar por el amplificador sensible a fase. Por lo que se concluye que la porfirina se comporta como un semiconductor del tipo p¹⁶, en el que los electrones producidos por excitación son los portadores minoritarios. Los valores de fotocorriente obtenidos son tres órdenes de magnitud mayores que para los carotenoides estudiados. Esto puede explicarse en base al mayor tiempo de vida medio de la porfirina excitada¹⁷.

Se puede concluir que tanto el AF β C como el PATTP sufren procesos fotoelectroquímicos similares al β -Caroteno, con un mecanismo acorde al ya descrito.

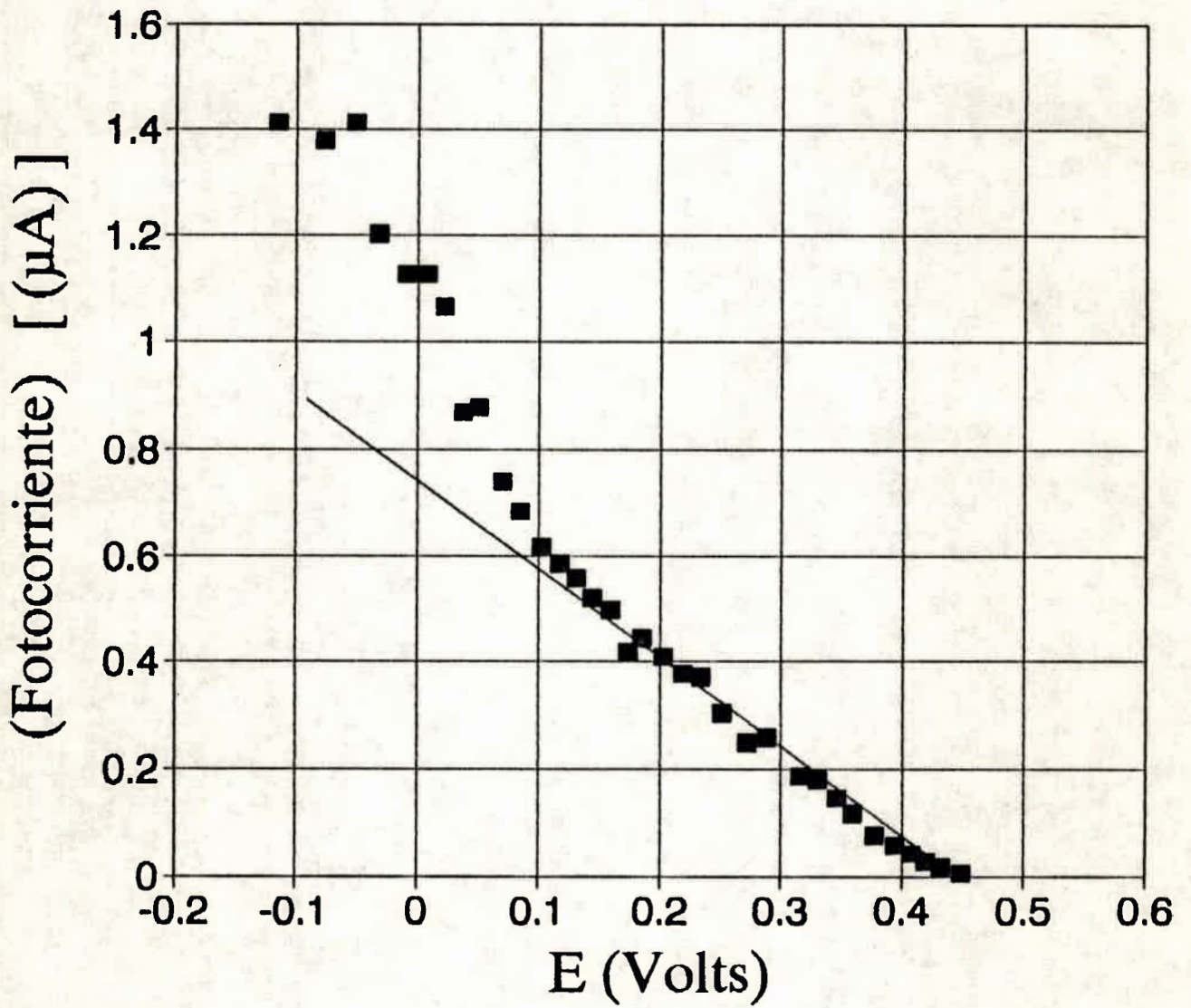


Figura 13: Variación del cuadrado de la fotocorriente producida en función de potencial aplicado para PATTP sobre ITO

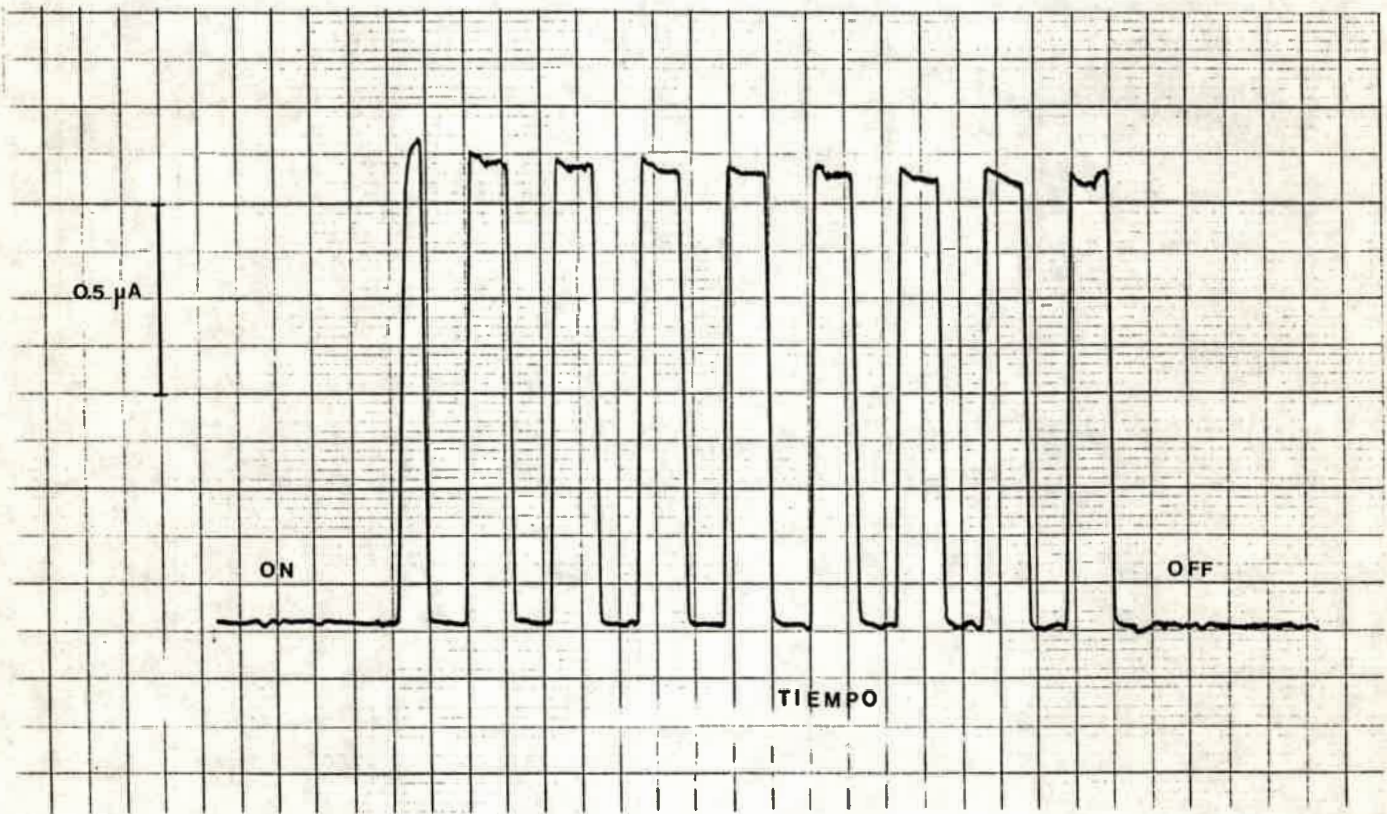


Figura 14 : Fotocorriente del sistema PATTP- Fe^{+3} -EDTA 0.01 M (pH = 7). $E = 0.1 \text{ V vs SCE}$

5.4.- Referencias del Capítulo 5.

- 1.- A.J. Bard. Science 207 (1980) 139
- 2.- Y. Hoshino and K. Tateishi. J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 72.
- 3.- D. Meissner and R. Memming. Electrochimica Acta. 37 (1992) 799.
- 4.- R. Mordi, J.C. Walton, G.W. Burton L. Huges K. U. Ingold and D. A. Lindsay. Tetrahedron Letters 23 (1991) 4203
- 5.- T. P. Nguyen, S. Lefrant, V.H. Tran, A. Guyot and P. Molinie. Synthetic Metals, 51 (1992) 277
- 6.- E. Ehrenfreun, D. Moses, A.J. Heege, J. Cornil and J.L. Brédas. Chem. Phys. Letters. 196 (1992) 84
- 7.- R. Memming. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91 (1987) 353.
- 8.- N. Minami, T. Watanabe, A. Fujishima an K. Honda. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83 (1979) 476.
- 9.- A. K. Ghosh and T. Feng. J. Appl. Phys. 49 (1978) 5982
- 10.-F. Mizutani, S. Iijima, K. Sasaki and Y. Shimura. Ber. Bunsegen Phys. Chem. 86 (1982) 907
- 11.- R. Memming. Ber. Bunseges Phys. Chem. 91 (1987) 353
- 12.- D. R. Turne, J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 252
- 13.- a) A.J. Bard, R. Memming and B. Miller. Pure & Appl. Chem. 63 (1991) 569.
- 14.-R. Reineke and R. Memming. J. Phys. Chem. 96 (1992) 1317
- 15 .- D. Gust and T. Moore Advances in Photochemistry. David Volman Ed. 1991 volumen 16.

16.- Y. Harima, K. Yamamoto, K. Takeda and K. Yamashita. Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 1458.

17.- D. Gust, T Moore, A. L. Moore, D. Luttrull, J. DeGraziano, and N. Boldt, M. Van der Auweraer and F. De Schryver. Langmuir 7 (1991) 1483

CAPITULO 6 . Conclusiones generales.

6.1.- Electroquímica.

6.1.1.- β -Caroteno

En el presente trabajo se aportaron nuevos datos experimentales del mecanismo de la oxidación de β -Caroteno, el cual ya había sido propuesto por otros autores. Con lo que se confirma la existencia de dos transferencias de cargas sucesivas con $E_1 < E_2$, lo que hace que el proceso global se comporte como bielectrónico. En este sentido se pudo obtener, mediante cuidadosos diseño de celda y compensación de la resistencia óhmica, un ΔE_p que coincide con el predicho teóricamente para este tipo de mecanismo, lo cual no había sido observado anteriormente.

Por otra parte se propone, por primera vez, que una molécula neutra del sustrato actúa como base en el mecanismo de deprotonación. Esto último en base a los estudios realizados en la presencia de ácido en el medio de electrólisis y el análisis espectroscópico y electroquímico de los productos.

Por último el estudio con diferentes materiales de electrodo permitió producir y estudiar una película de β -Caroteno obtenido por ciclado repetitivo sobre ánodo de oro.

6.1.2.- AF β C

Del análisis de los experimentos de voltametría cíclica y electrólisis a potencial controlado se propone en principio que la electrooxidación de AF β C sigue un mecanismo similar al del

β -Caroteno. Se debe mencionar el hecho diferencial que el AF β C forma film por ciclado voltamétrico sobre electrodo de platino, tal como lo hacen otras aminas aromáticas y el β -C sobre oro. Por otra parte este carotenoide mostro ser mas inestable en presencia de ácido, lo que no permitió su estudio en este medio.

El potencial de oxidación de este carotenoide es menor que el de β -Caroteno, lo que indica que se necesita menor energía para oxidar la molécula. Esto puede deberse al hecho de que el grupo aminofenil actuaría como un centro de deslocalización de carga de los productos de oxidación.

6.1.3.- PTTAP

Solo se realizaron estudios voltamétricos con el fin de obtener datos sobre los potenciales de oxidación y reducción de la porfirina, a fin de utilizarlos en las experiencias de fotoelectroquímica. Estos experimentos permiten proponer un mecanismo que se presenta por vez primera en este trabajo de tesis.

6.2.- Fotoelectroquímica

6.2.1.- β -Caroteno.

El estudio de la respuesta fotoelectroquímica de electrodos obtenidos por deposición β -Caroteno sobre conductores electrónicos muestra que el sustrato se comporta como un semiconductor orgánico. Dentro de este contexto se obtuvieron y analizaron

fotocorrientes producidas a partir de iluminar los electrodos en medio acuoso y no acuoso con aceptores de electrones en solución. A partir de los experimentos realizados se puede concluir que el β -Caroteno se comporta como un semiconductor del tipo p, es decir uno en el cual los huecos son los portadores mayoritarios.

En forma cuantitativa se determinó el band gap del semiconductor a partir de la mínima energía de fotón necesaria para producir fotocorrientes obtenida del espectro de acción. El valor calculado es de 2.6 eV. Por otra parte, si se supone que el potencial al cual comienza a producirse fotocorrientes no es muy diferente del potencial de banda plana del semiconductor, se obtiene para este último un valor de -5.12 eV con respecto al vacío.

Con los datos anteriores, y usando el valor de número de portadores calculado por Diarra y col (ref 35 del cap 1). a partir de datos de conductividad, se obtienen los valores en energía de la banda de conducción y de valencia del semiconductor : $E_v = -5.23$ eV ; $E_c = -2.63$ eV.

6.2.2.- AF β C.

El estudio de la respuesta fotoelectroquímica de electrodos obtenidos por deposición de AF β C sobre conductores electrónicos muestra que el sustrato se comporta también como un semiconductor orgánico. Se obtuvieron y analizaron entonces fotocorrientes producidas a partir de iluminar los electrodos en medio acuoso con aceptores de electrones en solución. Apartir de los experimentos realizados se puede concluir que el AF β C se comporta

como un semiconductor del tipo p, tal como lo hacen otras moléculas similares.

El band gap del semiconductor, a partir de la mínima energía de fotón para producir fotocorrientes da un valor 3.1 eV. Suponiendo el potencial al cual comienza a producirse fotocorrientes no es muy diferente del potencial de banda plana del semiconductor, se obtiene un valor de -5.14 eV con respecto al vacío.

6.2.3.- PATTP.

El estudio fotoelectroquímico de esta porfirina indica que se la puede considerar como un semiconductor del tipo p. Los niveles de fotocorriente obtenidos para electrodos de absorbancia comparable a la de los carotenoides muestra que en este caso los valores son tres ordenes de magnitud mayores, esto puede explicarse en base a la diferencia de los tiempos de vida medio del estado excitado de la porfirina y los carotenoides.

Biblioteca Central



59557

59557