



Modelado y resolución numérica de propiedades eléctricas en interfaces electroquímicas $\text{TiO}_2/\text{HClO}_4$ mediante cómputo paralelo en CPU y GPU con Python y CUDA C++

Modeling and numerical solution of electrical properties at $\text{TiO}_2/\text{HClO}_4$ electrochemical interfaces using parallel computing on CPU and GPU with Python and CUDA C++

Presentado: 13/05/2026

Aprobado: 25/06/2026

Publicado: 15/07/2026

Santiago Décima

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Argentina.
santiagodecima@exactas.unca.edu.ar

Francisco Ángel Filippin

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Argentina.
fafilippin@exactas.unca.edu.ar

Maria Cecilia del Mar Rodriguez

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Argentina.
mariaceciliarodriguez98@gmail.com

Resumen

En este estudio se desarrollaron códigos en Python y CUDA C++ para la determinación numérica de propiedades eléctricas en sistemas electroquímicos basados en $\text{TiO}_2/\text{HClO}_4$. El modelo implementado integra los enfoques de Mott-Schottky, Helmholtz y Gouy-Chapman mediante una función de ajuste diseñada para describir la interfase semiconductor/electrolito. La versión en Python se orientó a ejecución en CPU mediante multiprocesamiento, mientras que la implementación en CUDA C++ permitió acelerar significativamente los cálculos mediante paralelización en GPU. Los ajustes obtenidos mostraron alta precisión

considerando errores numéricos e instrumentales, permitiendo determinar parámetros como la concentración de donadores (N_D), el potencial de banda plana (U_{fb}), la concentración iónica del electrolito (C_0), el potencial de referencia (U_z), la longitud del plano de Helmholtz (x_H) y la molaridad (M_0), en concordancia con valores reportados en la literatura. Los resultados validan la robustez y versatilidad de la metodología propuesta.

Palabras claves: Python, CUDA C++, optimización minimax, propiedades eléctricas.

Abstract

In this study, Python and CUDA C++ code were developed for the numerical determination of electrical properties in electrochemical systems based on $TiO_2/HClO_4$. The implemented model integrates the Mott-Schottky, Helmholtz, and Gouy-Chapman approaches using a fitting function designed to describe the semiconductor/electrolyte interface. The Python version was designed for CPU execution using multiprocessing, while the CUDA C++ implementation significantly accelerated calculations through GPU parallelization. The resulting fittings showed high accuracy considering both numerical and instrumental errors, allowing the determination of parameters such as donor concentration (N_D), band gap potential (U_{fb}), electrolyte ionic concentration (C_0), reference potential (U_z), Helmholtz plane length (x_H), and molarity (M_0), consistent with values reported in the literature. The results validate the robustness and versatility of the proposed methodology.

Keywords: Python, CUDA C++, minimax optimization, electrical properties.

Introducción

La transición hacia un futuro energético sostenible se presenta como un desafío global de crucial importancia. La creciente demanda energética, unida a la necesidad de mitigar el cambio climático, impulsa la búsqueda de fuentes de energías renovables y eficientes. Entre estas, la energía solar fotovoltaica emerge como una fuente prometedora, capaz de aprovechar la abundante radiación solar disponible en diversas regiones del planeta (Serna, 2020; Parrado Duque. et al., 2018). Las celdas fotoelectroquímicas ofrecen una alternativa atractiva a los dispositivos fotovoltaicos convencionales. Su fabricación, basada en el contacto entre un semiconductor y una solución electrolítica, resulta significativamente más simple y económica. Comprender el funcionamiento de estas celdas exige un análisis exhaustivo del comportamiento de los semiconductores en contacto con electrolitos. Este estudio no solo es fundamental desde un punto de vista científico, sino que también se justifica plenamente por su relevancia en el desarrollo y optimización de tecnologías avanzadas (Filippin & Fasoli, 2021).

La creciente aplicación de óxidos metálicos en la construcción de celdas fotoelectroquímicas se basa en su amplia gama de propiedades eléctricas, que van desde aislantes hasta superconductores. El TiO_2 , en particular, se presenta como un candidato ideal gracias a su alta estabilidad química y óptica, su bajo costo, y su resistencia a la corrosión. El mismo, tiene el comportamiento típico de un semiconductor de tipo n luego de un crecimiento potenciodinámico de su película de óxido superficial, en un intervalo de potencial específico y en contacto con distintas concentraciones acuosas de $HClO_4$ (Décima et al., 2022; Filippin et al., 2017), incluso bajo otras técnicas de crecimiento anódico en contacto con distintas

concentraciones ácidas (Gomez Sanchez y Duffó, 2007; Aikaterini et al., 2006; Schmidt et al, 2006) y en 0.1 M de NaOH (Acevedo-Peña, et al, 2009).

El avance de la ciencia y la tecnología ha generado una creciente necesidad de herramientas computacionales capaces de procesar, analizar y visualizar datos de manera eficiente. En este contexto, Python es un lenguaje de programación de alto nivel y de propósito general (Kuhlman, 2012), el cual ha surgido como una herramienta valiosa para modelar propiedades eléctricas en sistemas electroquímicos de interés, por ser versátil y con una amplia gama de librerías para el análisis numérico, la simulación y el desarrollo de modelos complejos. Por otro lado, para implementaciones de modelados numéricos de alta densidad de cálculos, algoritmos diseñados en CUDA C++ pueden mejorar significativamente la performance y alcanzar velocidades de cálculo muy superiores al cómputo en CPU utilizando Python puro, al aprovechar el paralelismo masivo de las GPU (Kirk & Hwu, 2017). El presente trabajo implementa un código diseñado “in house” en Python y CUDA C++, que busca determinar automática y numéricamente las propiedades eléctricas de sistemas electroquímicos basados en un semiconductor de tipo n y una solución electrolítica con un único electrólito simétrico. El mismo se diseñó siguiendo un algoritmo de optimización “Minimax” que reduce la diferencia máxima entre el punto experimental y su equivalente por el modelo para parámetros de optimización definidos en relación a precisión y coste computacional. Para el diseño del mismo, los perfiles experimentales de la inversa cuadrada de la capacitancia en función del potencial aplicado para cada sistema se ajustan mediante un modelo matemático que integra los conceptos fundamentales de los modelos de Mott-Schottky, Helmholtz y Gouy-Chapman. Particularmente, se usaron seis sistemas basados en TiO_2 , como semiconductor de tipo n, en contacto con soluciones electroquímicas acuosas de HClO_4 . Los datos experimentales para dichos sistemas fueron obtenidos en líneas de investigaciones anteriores (Décima et al., 2022; Filippin et al., 2022).

Modelo combinado de las tres regiones de acumulación de carga

El algoritmo diseñado combina el modelo de Mott-Schottky, el de Helmholtz y el de Gouy-Chapman. Es decir, integra los diferentes enfoques que describen el comportamiento de las cargas en la interfaz electrodo-solución en sistemas electroquímicos. Específicamente, el modelo de Mott-Schottky describe el comportamiento de la capa de carga espacial en materiales semiconductores en contacto con un electrodo o una solución electroquímica. Este modelo es particularmente útil para analizar propiedades eléctricas, como la densidad de portadores de carga y el nivel del potencial de banda plana en semiconductores. En un semiconductor de tipo n los portadores de carga mayoritaria (donadores) son los electrones. Por otro lado, el modelo de Helmholtz y el de Gouy-Chapman, también consecuencias de la transferencia de carga a través de la interfase, forman dos regiones de cargas en el lado de la solución electrolítica.

De la complementación de estos tres modelos, se puede expresar una fórmula que modela la inversa al cuadrado de la capacitancia total en término de los parámetros electrónicos de la interfase en función del potencial aplicado, U. En este sentido, considerando la interfase de un semiconductor de tipo n en contacto con una solución electrolítica, como un circuito CD de capacitores en serie,

$$\frac{1}{C_{\text{total}}^2} = \left[\frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_{GC}} + \frac{1}{C_H} \right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_{\text{total}}^2} = \left[\sqrt{\frac{2}{|e| N_D \epsilon_{\text{sc}} \epsilon_0} \left(U - U_{\text{fb}} - \frac{k_B T}{|e|} \right)} + \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{2 \epsilon_{\text{ele}} \epsilon_0 z^2 |e|^2 C_0}} \frac{1}{\cosh \left[\frac{z |e|}{2 k_B T} (U - U_z) \right]} + \frac{x_H}{\epsilon_{\text{ele}} \epsilon_0} \right]^2 \quad (2)$$

donde C_{sc}^{-1} es resultado del modelo de Mott-Schottky, C_{GC}^{-1} del modelo de Gouy-Chapman y C_{H}^{-1} del modelo de Helmholtz. Dado que $C_{\text{H}} \gg C_{\text{sc}}$, alrededor de dos o tres órdenes de magnitud de diferencia, por lo que a fines prácticos se suele desprestigiar el término asociado a C_{H}^{-1} . Por otro lado, $|e|$ es la “magnitud de la carga eléctrica del electrón”, N_D la “concentración de impurezas donadoras”, ϵ_{sc} la “constante dieléctrica del semiconductor”, ϵ_0 la “permitividad eléctrica del vacío”, U_{fb} el “potencial de banda plana del semiconductor de tipo n”, k_B la “constante de Boltzmann”, T la “temperatura en la escala absoluta”, ϵ_{ele} la “constante dieléctrica del electrolito”, z la “carga absoluta del ion en la solución”, C_0 la “concentración de iones en el bulk del electrolito”, U_z el “potencial de referencia en el electrolito” y x_H la “longitud del plano de Helmholtz”. Cabe aclarar que el segundo término dentro del corchete, en la ecuación (2), que proviene del modelo de Gouy-Chapman, es válido únicamente para soluciones con un único electrolito y que además es simétrico ($z_+ = z_- = z$). El circuito en serie de capacitores, luego de la transferencia de carga y en el equilibrio térmico, se puede visualizar como en la figura 1, donde se muestra el perfil característico de la distribución de potencial electrostático a lo largo del sistema, las regiones de acumulaciones de carga eléctrica, las distancias características de cada región y el perfil esperado de la inversa al cuadrado de la capacitancia total.

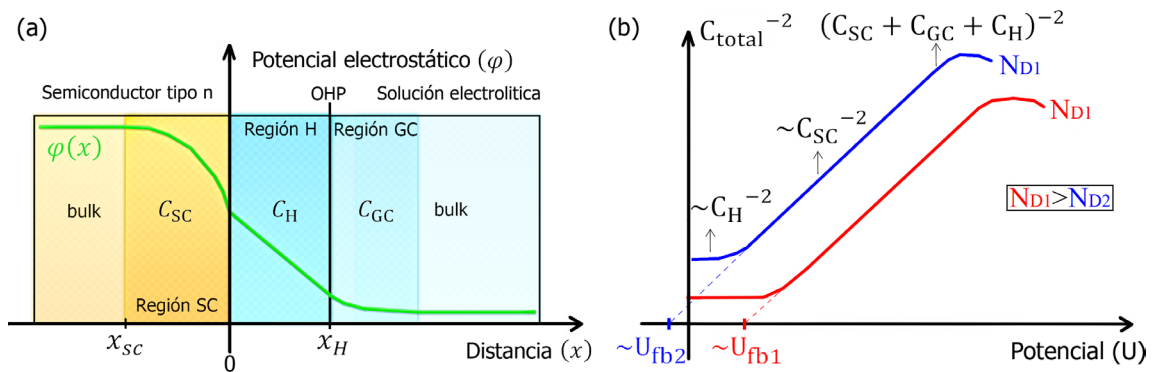


Fig. 1: (a) Perfil del potencial electrostático (φ) y (b) comportamiento esquemático de la inversa del cuadrado de la capacitancia total (C_{total}^{-2}) correspondientes a una misma interfase semiconductor tipo n / electrolito. Las contribuciones C_{sc} , C_{H} y C_{GC} representan las regiones de acumulación de carga en el semiconductor (región SC), la capa de Helmholtz (región H) y la capa difusa de Gouy-Chapman (región GC), respectivamente. OHP denota el plano externo de Helmholtz (Outer Helmholtz Plane).

El algoritmo diseñado en los códigos, implica considerar la ecuación (2) en términos de parámetros que definiremos como A, b, C, d y E. Los cuales, se expresan en relación a cada propiedad eléctrica del sistema electroquímico (concentración de donadores, potencial de banda plana, etc.). En este sentido, expresamos la ecuación (2) como:

$$\frac{1}{C_{\text{total}}^2} = \left[A\sqrt{U-b} + \frac{C}{\cosh[n(u-d)]} + E \right]^2 \quad (3)$$

donde los parámetros A, b, C, d y E quedan definidos en la forma:

$$A = \sqrt{\frac{2}{|e|N_D\epsilon_{SC}\epsilon_0}} \quad (4)$$

$$b = U_{fb} + \frac{k_B \cdot T}{|e|} \quad (5)$$

$$C = \sqrt{\frac{k_B T}{2\epsilon_{ele}\epsilon_0 z^2 |e|^2 C_0}} \quad (6)$$

$$d = U_z \quad (7)$$

$$E = \frac{x_H}{\epsilon_{ele}\epsilon_0} \quad (8)$$

Por otro lado, n es una constante fija que depende únicamente de la temperatura y de la carga absoluta del ion en la solución z; mientras que C_0 , se puede relacionar con la molaridad, M_0 ($M=\text{mol/litros}$), en el bulk de la solución y la constante de Avogadro, N_A :

$$n = \frac{z|e|}{2k_B T} \quad (9)$$

$$M_0 = \frac{C_0}{N_A} \cdot 1000 \quad (10)$$

Enfoque metodológico y desarrollo experimental

Los valores asociados a las constantes físicas involucradas en la definición de los parámetros de las ecuaciones (4) a (10) se toman como los siguientes; $N_A=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ y $|e|=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. Mientras que los parámetros de entorno para los sistemas involucrados son; $T=298 \text{ K}$, $\epsilon_{SC}=58$ (Hurlen & Hornkjøl, 1991) y $\epsilon_{ele}=76$, siendo este último un valor cercano al del agua por ser un ácido diluido en esta. Estos valores se considerarán exactos durante la propagación de errores. Sin embargo, es imprescindible considerar las incertidumbres experimentales asociadas al instrumento utilizado en los experimentos: el Potenciostato – Galvanostato Metrohm – Autolab, modelo PGSTAT302/302N, ver figura 2 (a), el cual es controlado por el programa NOVA 2.1.5 que implementa el comando Mott-Schottky para obtener los valores de la inversa cuadrada de la capacidad en función del

potencial aplicado. Este equipo presenta un margen de error de apreciación inferior al ± 0.01 % en la medición del potencial aplicado, mientras que para los valores de la inversa cuadrada de la capacidad, el error puede ser incluso del ± 20 %, incluyendo el "Estimated error" en porcentaje tras realizar ajustes de circuitos equivalentes (Metrohm Autolab BV, 2023). Esto permite evaluar el impacto de las limitaciones instrumentales sobre las conclusiones obtenidas. Para fines prácticos, se asume un error porcentual del ± 2 % para la inversa cuadrada de la capacidad según los reportes de las experiencias.

1. Sistemas electroquímicos.

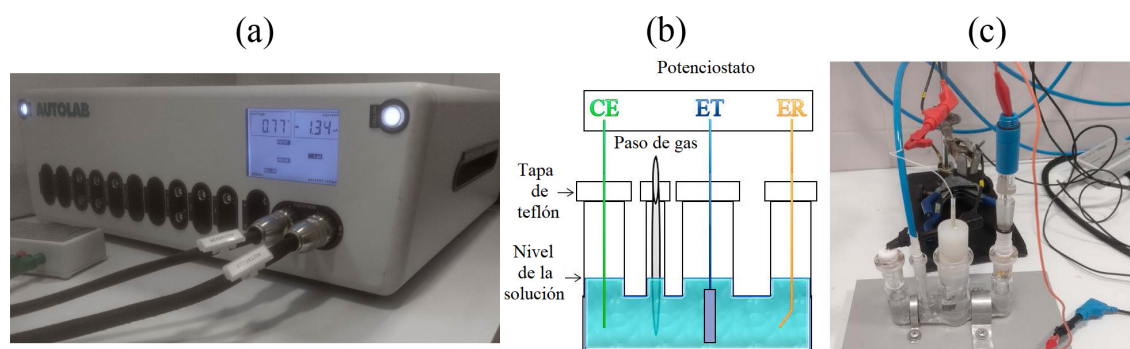


Fig. 2: (a) Potenciostato – Galvanostato Metrohm- Autolab modelo PGSTAT302/302N, (b) representación esquemática de celda electroquímica de tres electrodos, donde ET es el Electrodo de Trabajo, ER el Electrodo de Referencia y CE el Contra Electrodo y (c) fotografía de la celda con el Vidrio/Ti (ET) en 0.5 M de HClO_4 .

Se analizaron seis sistemas electroquímicos basados en TiO_2 en contacto con soluciones acuosas de HClO_4 , empleando una celda de tres electrodos (figura 2(b)-(c)). Los datos experimentales de C_{total}^{-2} vs. U fueron tomados de trabajos previos. Cuatro de los sistemas corresponden a sustratos Vidrio/Ti/ TiO_2 , con un espesor de Ti de $2 \mu\text{m}$, sobre los cuales las películas de óxido se crecieron potenciodinámicamente a distintos potenciales de formación (E_f) en una solución 0.01 M de HClO_4 . En particular, los valores de E_f fueron 1.15, 1.35, 1.55 y 1.75 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno) (Filippin et al., 2022). Los dos sistemas restantes incluyen, por un lado, un sustrato Vidrio/Ti/ TiO_2 y, por otro, un electrodo de mayor espesor basado en ChapaTi/ TiO_2 ; en ambos casos, las películas de óxido se crecieron potenciodinámicamente a un mismo potencial de formación ($E_f=1.86$ V vs ENH) en una solución 0.5 M de HClO_4 (Décima et al., 2022).

Todas las películas de óxido de Ti se obtuvieron bajo condiciones controladas de 298 K y 1 atm. Tanto los sustratos Vidrio/Ti como la chapa de Ti fueron recubiertos con un soporte de teflón, dejando expuesta un área geométrica de trabajo de 1 cm^2 . Finalmente, los procedimientos de crecimiento potenciodinámico y pretratamiento de los materiales, diseñados para garantizar la reproducibilidad de los resultados, se describen en detalle en los estudios previamente citados. Las soluciones de HClO_4 se consideran como electrolitos simétricos con $z_+=z_-=1$ porque al disolverse en agua se ioniza completamente en H^+ y ClO_4^- , ambos con una carga absoluta de 1 (univalentes). Esto implica que los cationes (H^+) y aniones (ClO_4^-) contribuyen de manera simétrica al balance de cargas en la solución. Como resultado, al utilizar las constantes físicas definidas para calcular n de la ecuación (9) y a una temperatura de 298 K, se obtiene un valor aproximado de 19.471 V^{-1} .

2. Implementación de un código con el lenguaje Python.

Se desarrollaron dos códigos para la determinación de los parámetros A, b, C, d y E de la ecuación (3), empleando un algoritmo de optimización Minimax que permite obtener las propiedades eléctricas a partir de las ecuaciones (4) a (10). Ambos programas comparten la misma lógica de funcionamiento y configuración global, diferenciándose únicamente en su implementación computacional: una versión orientada a ejecución en CPU mediante multiprocesamiento y otra optimizada para paralelización masiva en GPU, lo que permite alcanzar mayores velocidades de cálculo. En ambos casos, se incorpora el error experimental del instrumental mediante parámetros configurables (err_rel_x y err_rel_y), los cuales se propagan en la determinación de los parámetros del modelo, asumiendo como exactas las constantes físicas fundamentales involucradas. El procesamiento automatizado de los datos comienza con una etapa de carga robusta basada en un algoritmo de mapeo dinámico de cabeceras, que identifica las columnas correspondientes al potencial aplicado (U) y a la inversa cuadrática de la capacitancia (C_{total}^{-2}) mediante el reconocimiento de palabras clave estándar (potential, voltage, v_dc, potencial, wz, ωz , c-2, c^{-2} , $1/c^2$, capacitance, entre otras), de forma insensible a mayúsculas y normalizando simultáneamente los separadores decimales. A partir de una estimación inicial que combina la regresión lineal de Mott-Schottky, la detección “heurística” del potencial (d) y la resolución algebraica de los parámetros (C, E), el programa ejecuta una optimización Minimax, basada en la norma de Chebyshev, $\min[\max(|y_{exp} - y_{mod}|)]$, mediante una búsqueda en una grilla pentadimensional de N^5 combinaciones. Esta etapa crítica se implementa en dos modalidades diferentes: una versión en Python optimizada mediante vectorización avanzada (broadcasting en NumPy) y paralelización multinúcleo para CPU, y una versión en CUDA C++ que aprovecha la ejecución concurrente masiva en GPU. En esta última, la búsqueda se distribuye a través de kernels especializados que emplean memoria compartida (shared memory) para realizar reducciones paralelas del error en tiempo real, permitiendo explorar grillas de alta densidad con una eficiencia computacional varios órdenes de magnitud superior respecto a la implementación en Python puro. Finalmente, el software propaga las incertidumbres instrumentales y numéricas para estimar parámetros físicos fundamentales —como la concentración de donadores (N_D), el potencial de banda plana (U_{fb}), la concentración iónica en el electrolito (C_0), el potencial de referencia (U_z), la longitud del plano de Helmholtz (x_H) y la molaridad del bulk (M_0)— junto con métricas de calidad de ajuste, tales como el error cuadrático medio (RMSE) y el error Minimax. Asimismo, se generan salidas automatizadas en formatos txt, CSV y PNG.

El algoritmo implementa una gestión jerárquica de la configuración que permite definir parámetros globales o aplicar ajustes específicos por conjunto de datos, facilitando la adaptación a muestras con comportamientos heterogéneos. La resolución del análisis se controla mediante los parámetros `margen_iter`, que define el rango de variación porcentual respecto a las estimaciones iniciales, y `max_iter` (N), que establece la densidad de la grilla de búsqueda. Para un mismo `margen_iter`, el incremento de `max_iter` únicamente discretiza con mayor densidad dicho intervalo, sin garantizar por sí mismo una mejora en la precisión; en cambio, el aumento de `margen_iter` permite explorar regiones más amplias del espacio de parámetros, por lo que una elección adecuada y estratégica de ambos parámetros puede mejorar significativamente la calidad de la búsqueda. En este trabajo se realizó inicialmente una ejecución utilizando las configuraciones `--margen_iter=0.4 --max_iter=100` para los sistemas en soluciones 0.01 M de $HClO_4$ y `--margen_iter=9.0 --max_iter=140` para los sistemas en 0.5 M de $HClO_4$, con el objetivo de identificar tendencias preliminares en los parámetros y propiedades eléctricas del modelo. Posteriormente, mediante el empleo de flags de

centralización y fijación de parámetros, se refinaron determinados valores en función de rangos físicamente coherentes con las características de los sistemas estudiados, obteniéndose ajustes sólidos y consistentes.

Resultados y discusiones

Los perfiles C_{total}^{-2} vs. U correspondientes a los ensayos experimentales y el ajuste Minimax se generaron para cada sistema, asignando el potencial aplicado U al eje x y el valor de la inversa cuadrada de la capacitancia total C_{total}^{-2} al eje y . Estos resultados se presentan en la figura 3, donde las líneas continuas representan los ajustes C_{total}^{-2} con los parámetros A , b , C , d y E , correspondiente a la ecuación (3), y los puntos indican los valores experimentales obtenidos para cada sistema.

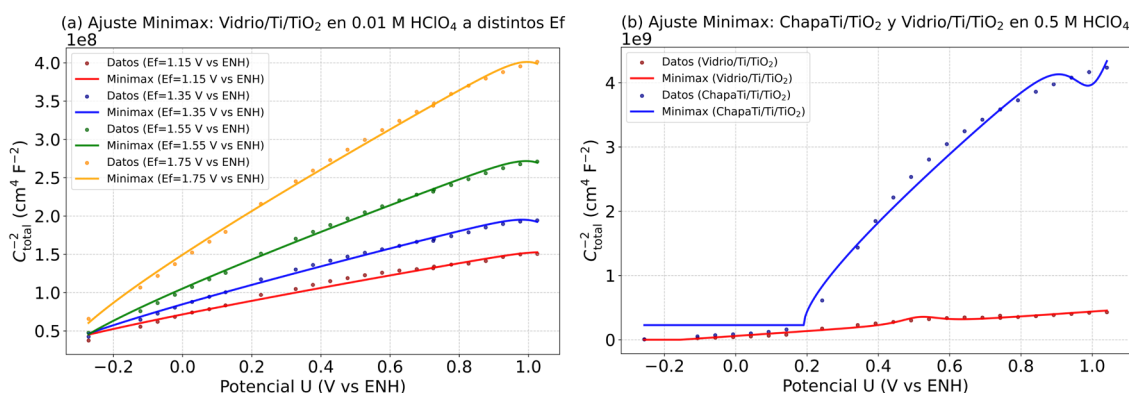


Fig. 3: Datos experimentales y ajuste Minimax para los sistemas: (a) Vidrio/Ti/TiO₂ en 0.01 M de HClO₄ con un potencial de formación del óxido anódico de: 1.15, 1.35, 1.55 y 1.75 V vs ENH y (b) Vidrio/Ti/TiO₂ y ChapaTi/TiO₂ en 0.5 M de HClO₄.

Los resultados de la Figura 3(a) muestran que los datos experimentales y sus respectivos ajustes presentan un comportamiento aproximadamente lineal en el rango de potencial comprendido entre -0.3 y 0.9 V vs ENH. Al aproximarse a 0.9 V, comienza a evidenciarse la influencia de la concentración del electrolito, correctamente capturada por el modelo mediante la aparición de un máximo o “meseta” en la función C_{total}^{-2} para cada potencial de formación (E_f). Este comportamiento contrasta con los sistemas en 0.5 M de HClO₄, figura 3(b), donde dicha influencia se manifiesta a potenciales menores, aproximadamente a 0.8 V vs ENH para el sistema ChapaTi/TiO₂ y a 0.5 V vs ENH para el sistema Vidrio/Ti/TiO₂. Asimismo, en estos sistemas el rango de linealidad resulta más acotado que en el caso de 0.01 M de HClO₄. Desde aproximadamente -0.3 V vs ENH, tanto los ajustes como los datos de C_{total}^{-2} presentan un comportamiento cercano a constante, indicando una contribución predominante de C_H . Luego, alrededor de 0.2 V vs ENH, emerge un comportamiento lineal-exponencial asociado a la influencia de C_{SC} para el sistema ChapaTi/TiO₂; en particular, en el régimen lineal esta contribución domina y resulta característica del régimen de agotamiento del semiconductor tipo n , donde la capacitancia está gobernada por la capa de carga espacial y puede describirse mediante la teoría de Mott-Schottky. A potenciales más positivos, el sistema transita hacia el régimen de acumulación, en el cual la capacitancia deja de estar

controlada por dicha capa y pasa a estar influenciada por la doble capa en el electrolito, produciendo un incremento de la capacitancia total y, en consecuencia, la meseta observada en C_{total}^{-2} . Este comportamiento coincide con lo reportado en diagramas de Mott-Schottky para sistemas similares, como hematita sin dopar en 1 M de NaOH (Hankin et al., 2019), capas compactas de TiO_2 anódico en 0.1 M de LiClO_4 evaluadas a 0.5, 1 y 2 kHz (Beranek, 2011) y $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ en 0.5 M de Na_2SO_4 a 100 y 10 Hz (Aghajani & Hosseinpour-Mashkani, 2020). En todos los casos, la frecuencia de la señal aplicada ejerce una influencia significativa: frecuencias bajas tienden a acentuar procesos interfaciales complejos y desviaciones del modelo ideal, mientras que frecuencias altas ($\approx 0.5\text{--}2$ kHz) permiten obtener una respuesta más representativa del comportamiento capacitivo. En consecuencia, la aparición de la “meseta” o rebote en C_{total}^{-2} se encuentra influenciada por la frecuencia de trabajo, y el modelo propuesto resulta aplicable tanto en regímenes de baja como de alta frecuencia.

En términos cuantitativos, para los sistemas Vidrio/Ti/TiO₂ en 0.01 M de HClO₄, los valores de RMSE y del error Minimax se sitúan en el orden de $10^6 \text{ cm}^4\text{F}^{-2}$, aproximadamente dos órdenes de magnitud por debajo de la escala de los datos experimentales. En cambio, para los sistemas en 0.5 M de HClO₄, estos errores se incrementan a $10^7 \text{ cm}^4\text{F}^{-2}$ en el caso de Vidrio/Ti/TiO₂ y a $10^8 \text{ cm}^4\text{F}^{-2}$ para ChapaTi/TiO₂. Estos resultados indican que la calidad de los ajustes es consistente con niveles de error inferiores al $\pm 20\%$, valor reportado para el comando Mott-Schottky tras realizar ajustes de circuitos equivalentes (Metrohm Autolab BV, 2023).

En la Tabla 1 se presentan las propiedades eléctricas obtenidas mediante el ajuste Minimax para los sistemas Vidrio/Ti/TiO₂ en soluciones 0.01 M de HClO₄, considerando los distintos potenciales de formación (E_f) empleados durante el crecimiento potenciodinámico de las películas de óxido de Ti, bajo las condiciones experimentales (Filippin et al., 2022). Estos resultados permiten analizar la influencia de E_f sobre las propiedades eléctricas características del sistema. Así mismo, la Tabla 1 reúne las propiedades eléctricas correspondientes a los sistemas Vidrio/Ti/TiO₂ y ChapaTi/TiO₂ en soluciones 0.5 M de HClO₄, obtenidas bajo condiciones experimentales análogas (Décima et al., 2022), lo que posibilita una comparación directa del efecto de la concentración del electrolito y del tipo de sustrato sobre el comportamiento electroquímico.

Vidrio/Ti/TiO ₂ en 0.01M de HClO ₄					Vidrio/ Ti/ TiO ₂	ChapaTi/ TiO ₂
Propiedad	E _f (V vs ENH)					
	1.15	1.35	1.55	1.75		
N _D (cm ⁻³)x10 ²²	4.15±0.02	2.79±0.02	1.82±0.01	1.18±0.01	0.64±0.08	0.067±0.009
U _{fb} (V vs ENH)	-0.532±0.002	-0.464±0.001	-0.383±0.001	-0.378±0.001	-0.18±0.01	-0.17±0.01
C ₀ (cm ⁻³)x10 ¹⁸	5.88±0.06	5.88±0.06	5.88±0.06	5.88±0.06	1400±200	290±40
U _z (V vs ENH)	1.302±0.004	1.291±0.004	1.285±0.004	1.291±0.004	0.51±0.03	1.00±0.06
x _H (nm)	0.202±0.001	0.206±0.001	0.225±0.001	0.250±0.001	0.482±0.05	1.02±0.07
M ₀ (M)	0.0098±0.0001	0.0098±0.0001	0.0098±0.0001	0.0098±0.0001	0.52±0.02	0.48±0.01

Tabla 1: Propiedades eléctricas para los sistemas de Vidrio/Ti/TiO₂ en 0.01 M HClO₄, a distintos potenciales de formación del óxido anódico, Vidrio/Ti/TiO₂ y ChapaTi/TiO₂ en 0.5 M de HClO₄.

Según los resultados presentados en la Tabla 1, la concentración de donadores (ND) coincide con los valores reportados para estos sistemas a los correspondientes potenciales de formación (Filippin et al., 2022), alcanzando desviaciones menores al 25% respecto de los

valores informados. En cambio, los valores obtenidos para el potencial de banda plana (U_{fb}) presentan sobreestimaciones que, en algunos casos, superan el 80%. Esta diferencia puede atribuirse a que el ajuste Minimax considera la totalidad de los puntos experimentales tanto en la regresión lineal inicial como en el posterior refinamiento de parámetros, buscando minimizar el error Minimax bajo las flags definidas. Por el contrario, en el trabajo reportado el análisis se restringe únicamente a la región lineal de la curva. No obstante, ambas metodologías reproducen tendencias consistentes: una disminución de N_D y un incremento de U_{fb} a medida que aumenta el potencial de formación (E_f). Por otro lado, los valores de concentración de donadores (N_D) obtenidos para los sistemas en 0.5 M de $HClO_4$ resultan consistentes con los reportados previamente para estos materiales (Décima et al., 2022). Por su parte, el potencial de banda plana presenta valores inferiores a los informados en dicho trabajo, aunque manteniendo diferencias del orden del 50%. Asimismo, el potencial de referencia en el electrolito (U_z) no exhibe variaciones significativas con respecto al potencial de formación, como puede observarse en la Tabla 1, y logra describir adecuadamente la influencia de la solución ácida en torno a esos potenciales aplicados, reproduciendo la aparición de la meseta en los ajustes de C_{total}^{-2} . De manera similar, según los resultados de la Tabla 1, el valor determinado de U_z para el sistema Vidrio/Ti/TiO₂ en 0.5 M de $HClO_4$ podría encontrarse subestimado, ya que la tendencia de los datos experimentales sugiere un valor más cercano al obtenido para el sistema ChapaTi/TiO₂ bajo las mismas condiciones experimentales. En general, las concentraciones de donadores determinadas en este trabajo se encuentran dentro del intervalo de valores reportado en otros estudios de la literatura (entre 10^{18} y 10^{23} cm⁻³) (Azumi et al., 2001; Fonseca et al., 1994; Shin-Ichi et al., 2013).

En las películas de óxido de titanio (TiO₂), los defectos más comunes son las vacancias de oxígeno, causadas por la ausencia de iones O²⁻ en la estructura cristalina. Estos defectos, ubicados energéticamente muy por debajo de la banda de conducción, liberan electrones hacia esta banda, actuando como centros donadores. Dado su efecto directo sobre las propiedades eléctricas del material, estos defectos juegan un papel clave en el comportamiento de las películas semiconductoras (Filippin et al., 2017). En términos prácticos, el potencial de banda plana (U_{fb}) está relacionado con el punto en que el semiconductor no presenta carga neta en la interfase con un electrolito. Esto es importante porque influye en el comportamiento de transferencia de carga y en los procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos. Así mismo, es un parámetro clave para localizar el mínimo de la banda de conducción o el máximo de la banda de valencia del material semiconductor en el electrolito. No obstante, a pesar de su importancia para cuantificar la ubicación energética de las bandas semiconductoras, los informes de la literatura para el mismo material demuestran una variabilidad significativa en su valor (Patel, et al., 2022). Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango reportado en la literatura para sistemas basados en dióxido de titanio (TiO₂), incluyendo sustratos, nanobarras y configuraciones modificadas de este material. Dichos valores típicamente oscilan entre -0.77 V y 0.61 V vs ENH (Patel et al., 2022; Sadhu & Poddar, 2013; Radecka et al., 2008).

Para todos los sistemas analizados, la longitud del plano de Helmholtz (x_H) presenta valores coherentes con los rangos típicamente reportados para esta magnitud, particularmente entre 0.1 nm y valores superiores a 1 nm. Dado que x_H es proporcional a la permitividad dieléctrica efectiva del electrolito en las proximidades del plano de Helmholtz, un medio con mayor permitividad tiende a reducir la interacción electrostática entre cargas, incrementando la longitud efectiva de dicha región. Asimismo, factores como la rugosidad superficial, la composición y el grado de oxidación del electrodo también influyen sobre la distancia

efectiva del plano de Helmholtz, debido a modificaciones en la distribución electrónica y en la densidad de carga superficial. En este contexto, el incremento de x_H con el aumento del potencial de formación (E_f) podría estar asociado a cambios estructurales y electrónicos en la película de óxido generada durante el crecimiento potenciodinámico. Por otro lado, los valores de x_H obtenidos para el sistema ChapaTi/TiO₂ en 0.5 M de HClO₄ resultan más del doble de los correspondientes al sistema Vidrio/Ti/TiO₂ bajo las mismas condiciones. Este comportamiento podría atribuirse al mayor espesor activo de titanio presente en la ChapaTi, lo que modificaría las propiedades interfaciales y la distribución de carga en la región próxima al electrolito. Finalmente, la concentración iónica en el bulk de la solución ácida (C_0) obtenida para cada sistema resulta coherente con los valores esperados a partir de las concentraciones molares de HClO₄ empleadas experimentalmente.

Conclusiones

Se logró determinar numéricamente las propiedades eléctricas de sistemas electroquímicos basados en TiO₂/HClO₄ mediante un modelo matemático que integra y complementa los enfoques teóricos de Mott-Schottky, Helmholtz y Gouy-Chapman. Para ello, se desarrolló un algoritmo de optimización Minimax implementado tanto en Python puro como en CUDA C++, capaz de minimizar el error máximo entre los datos experimentales y la función de ajuste. Los resultados obtenidos presentan valores de error Minimax y error cuadrático medio considerablemente bajos en relación con la escala de los datos experimentales, lo que respalda la consistencia y validez de los ajustes realizados en este trabajo. Asimismo, los códigos desarrollados poseen una estructura flexible y adaptable a distintos sistemas electroquímicos que presenten una fase electrolítica simétrica. La incorporación de estrategias de paralelización en CPU y GPU permite además reducir significativamente los tiempos de cálculo en búsquedas de alta resolución numérica. En conjunto, la metodología propuesta constituye una herramienta robusta y versátil para el análisis y modelado de sistemas electroquímicos basados en semiconductores tipo n, facilitando su aplicación en ciencia de materiales.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Electroquímica Básica y Aplicada (LEByA) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FaCEN) de la Universidad Nacional de Catamarca (UNCa) por darnos acceso a los recursos materiales y al equipamiento instrumental para el desarrollo de este trabajo.

Disponibilidad

El código desarrollado en Python y CUDA C++ para la determinación numérica de propiedades eléctricas en sistemas semiconductor tipo n/electrolito se encuentra disponible públicamente en: <https://github.com/santiagodecima/C2vsU-Py-CUDA>

Referencias

- Acevedo-Peña, P.; Vázquez, G.; Laverde, D.; Pedraza-Rosas, J. E. y González, I. (2009). "Propiedades semiconductoras de películas anódicas de Ti: influencia de las transformaciones estructurales". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30 (N°2), 201-209.
- Aghajani, Z. and Hosseinpour-Mashkani, S. M. (2020). Design novel $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2/\text{TiO}_2$ n-n heterostructures: enhancement photodegradation of toxic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 6593–6606. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03215-y>
- Aikaterini, G.M. and Mamas I. P. (2006). Development and study of anodic Ti/TiO_2 electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors. *Electrochimica Acta*, 51(17), 3537–3542. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.009>
- Azumi, K. and Seo, M. (2001). "Changes in electrochemical properties of the anodic oxide film formed on titanium during potential sweep". *Corrosion Science*, 43 (N°3), 533-546. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00105-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00105-0)
- Beranek, B. (2011). (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO_2 -Based Nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*, 2011, 1-20. <https://doi.org/10.1155/2011/786759>
- Décima, S.; Díaz, E. N.; Fuentes, A. S. y Filippin, F. A. (2022). "Propiedades semiconductoras del óxido de Ti sobre sustratos vidrio/Ti y chapa de Ti en contacto con una solución de 0,5 M de HClO_4 ". *Revista Tecnología y Ciencia*, (45), 14–30. <https://doi.org/10.33414/rtyc.45.14-30.2022>
- Filippin, F. A.; Fasoli, H. J.; Fuentes, S.; Ortega, R. y Díaz, N. (2022). "Características eléctricas de la interfase óxido de titanio/solución ácida". *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 26, 275-282. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/154166>
- Filippin, F. A. y Fasoli, H. J. (2021). "Sistemas fotofísico y fotoquímico con semiconductores para la conversión de energía solar. Una actualización". *Anales AFA*, 32 (N° 1), 22-31.
- Filippin, F. A.; Santos E. y Avalue, L. B. (2017). "Evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido de titanio sobre el sustrato vidrio/Ti/ TiO_2 en una solución ácida diluida". *Anales AFA*, 28 (N°2), 45-49.
- Fonseca, C.; Boudin, S. and Belo, M. C. (1994). "Characterisation of titanium passivation films by in situ ac impedance measurements and XPS analysis." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 379 (N°1-2), 173-180. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87136-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87136-1)
- Gomez Sanchez, A. y Duffó, G. S. (2007). Estudio de films anódicos de TiO_2 mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. *Congreso SAM/CONAMET, UTN San Nicolás*. San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.
- Hankin, A.; Bedoya-Lora, F. E.; Alexander, J. C.; Regoutz, A. and Kelsall, G. H. (2019). Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 26162-26176. <https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>
- Hurlen, T. and Hornkjøl, S. (1991). "Anodic growth of passive films on titanium". *Electrochimica Acta*, 36 (N°1), 189-195. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85200-Q](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85200-Q)
- Kirk, D. B. & Hwu, W.-M. W. (2017). Programming Massively Parallel Processors: A Hands-on Approach (3rd ed.). Morgan Kaufmann Publishers Inc. San Francisco, CA, United States.
- Kuhlman, D. (2012). A Python Book: Beginning Python, Advanced Python, and Python Exercises. Disponible en https://web.archive.org/web/20120623165941/http://cutter.rexx.com/~d-kuhlman/python_book_01.html.
- Metrohm Autolab BV (2023). User Manual Software NOVA 2.1.7. Utrecht, The Netherlands.

Parrado Duque, A.; Osma Pinto, G. A. y Ordóñez Plata, G. (2018). “Instalación de un sistema fotovoltaico en el edificio de ingeniería eléctrica de la universidad industrial de Santander”. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, 1 (N° 33), 150-154.

Patel, M. Y.; Mortelliti, M. J. and Dempsey, J. L. (2022). A Compendium and Meta-Analysis of Flatband Potentials for TiO_2 , ZnO , and SnO_2 Semiconductors in Aqueous Media. *Chemical Physics Reviews.*, 3(1), 011303. <https://doi.org/10.1063/5.0063170>

Radecka, M.; Rekas, M., Trenczek-Zajac, A. and Zakrzewska, K. (2008). Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO_2 photoanodes in water photolysis. *Journal of Power Sources*, 181(1), 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082>

Sadhu, S. and Poddar, P. (2013). Growth of oriented single crystalline La-doped TiO_2 nanorod arrays electrode and investigation of optoelectronic properties for enhanced photoelectrochemical activity. *RSC Advances*, 3(26), 10363-10369. <https://doi.org/10.1039/c3ra40746b>

Schmidt, A. M.; Azambuja, D. S. and Martini, E. M. A. (2006). “Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution”. *Corrosion Science*, 48 (N°10), 2901-2912. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.013>

Serna, L. A. (2020). “España y el reto de la transición energética”. *Política Exterior*, 34 (N° 194), 126-135. <https://www.politicaexterior.com/articulo/espana-reto-la-transicion-energetica/>

Shin-Ichi, T.; Fukushima, Y.; Nakamura, I.; Tanaki, T. and Jerkiewicz, G. (2013). “Preparation and Characterization of Microporous Layers on Titanium by Anodization in Sulfuric Acid with and without Hydrogen Charging”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (N°8), 3340- 3347. <https://doi.org/10.1021/am400398d>

Contribución de los Autores

Nombres y Apellidos del autor	Colaboración Académica													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Santiago Décima	x		x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
Francisco Ángel Filippin		x	x		x	x	x		x			x	x	x
Maria Cecilia del Mar Rodriguez			x		x	x				x			x	x

1-Administración del proyecto, 2-Adquisición de fondos, 3-Análisis formal, 4-Conceptualización, 5-Curaduría de datos, 6-Escritura - revisión y edición, 7-Investigación, 8-Metodología, 9-Recursos, 10-Redacción - borrador original, 11-Software, 12-Supervisión, 13-Validación, 14-Visualización.