



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ELECTROQUIMICA DE SEMI-
CONDUCTORES POLICRISTALINOS**

TESIS PROFESIONAL

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A**

Jesús Rolando Rubalcava Medina

MEXICO, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

PRIMERA PARTE:

PRINCIPIOS Y FUNDAMENTOS TEORICOS

CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	LOS SEMICONDUCTORES	5
2.1	ANTECEDENTES HISTORICOS	6
2.2	CONCEPTOS BASICOS	7
2.2.1	CLASIFICACION DE LOS MATERIALES DE ACUERDO A SU RESISTIVIDAD	8
2.2.2	TEORIA DE LAS BANDAS	9
2.2.3	CLASIFICACION DE LOS SEMICONDUCTORES	12
2.2.4	CARACTERISTICAS DE LOS SEMICONDUCTORES	17
2.2.5	LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE FERMI-DIRAC NIVEL DE FERMI	20
2.2.6	UNIONES P-N EN EQUILIBRIO	21
CAPITULO III	ELECTROQUIMICA	24
3.1	ELECTROQUIMICA GENERAL	25
3.1.1	ASPECTOS BASICOS DE CELDAS Y REACCIONES ELECTROQUIMICAS	25
3.1.2	ECUACION DE NERNST	29
3.2	ELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES	30
3.3	FOTOELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES	33
3.4	SENSIBILIZACION POR COLORANTE	38
3.5	VENTAJAS Y PROBLEMAS DE LAS CELDAS FOTOELECTRO QUIMICAS	43
3.5.1	VENTAJAS	44
3.5.2	PROBLEMAS	45
CAPITULO IV	MATERIALES USADOS E INSTRUMENTACION	46
4.1	MATERIALES MONO Y POLICRISTALINOS	47
4.2	EL OXIDO DE ZINC	48
4.3	FTALOCIANINA DE COBRE	49
4.4	INSTRUMENTACION	49
4.4.1	LA CELDA DE TRES ELECTRODOS	49
4.4.2	EL POTENCIOSTATO	51

CAPITULO V	TECNICA EXPERIMENTAL	55
5.1	PREPARACION DEL MATERIAL DE TRABAJO	57
5.1.1	CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE REFERENCIA	57
5.1.2	PREPARACION DE LA CELDA DE TRABAJO	60
5.2	EXPERIENCIAS PRELIMINARES	60
5.2.1	CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE ZnO POLI- CRISTALINO	60
5.2.2	VOLTAMETRIAS DEL SISTEMA FERRO-FERRI CIANURO DE POTASIO	64
5.2.3	PREPARACION DEL COLORANTE (FTALOCIANINA DE COBRE)	68
5.2.4	SELECCION DEL ELECTRODO Y LA SOLUCION DE TRABAJO	71
5.3	FOTOELECTROQUIMICA DEL ZnO POLICRISTALINO. <u>SEN</u> SIBILIZACION POR COLORANTE	73
5.3.1	RESPUESTA A LA LUZ DEL ZnO	75
5.3.2	SENSIBILIZACION DEL ELECTRODO DE ZnO CON COLORANTE SULFONADO	75
5.4	DESCRIPCION DEL EQUIPO Y PRUEBAS PRELIMINARES	77
CAPITULO VI	DISCUSION DE RESULTADOS	79
6.1	PREPARACION DEL MATERIAL DE TRABAJO	80
6.1.1	CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE REFERENCIA	80
6.1.2	PREPARACION DE LA CELDA DE TRABAJO	80
6.2	EXPERIENCIAS PRELIMINARES	80
6.2.1	CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE ZnO POLI- CRISTALINO	80
6.2.2	VOLTAMETRIAS DEL SISTEMA FERRO-FERRI CIANURO DE POTASIO	85
6.2.3	PREPARACION DEL COLORANTE (FTALOCIANINA DE COBRE)	89
6.2.4	SELECCION DEL ELECTRODO Y LA SOLUCION DE TRABAJO	102

6.3	FOTOELECTROQUIMICA DEL ZnO POLICRISTALINO	
	SENSIBILIZACION POR COLORANTE	112
6.3.1	RESPUESTA A LA LUZ DEL ZnO	112
6.3.2	SENSIBILIZACION DEL ELECTRODO DE ZnO	
	CON COLORANTE SULFONADO	117
6.4	DESCRIPCION DEL EQUIPO Y PRUEBAS PRELIMINARES	127
CAPITULO VII	CONCLUSIONES	129
BIBLIOGRAFIA		133

CAPITULO I
"INTRODUCCION"

Debido a la creciente demanda de energía en los últimos tiempos y al posible agotamiento de los recursos energéticos fósiles no renovables, sobre los que se sustenta la actual - infraestructura tecnológica, los especialistas se han visto en la necesidad de buscar fuentes alternas para el suministro de energía.

Una de estas fuentes, que ha ido adquiriendo una importancia cada vez mayor, es el sol, el cual durante millones - de años ha sido el abastecedor energético de nuestro planeta, formando incluso los combustibles fósiles, y del que los vegetales han procesado por medio de la fotosíntesis, una cantidad de energía varias veces mayor a la que ha llegado a emplear el hombre.

Las investigaciones no sólo se han enfocado al aprovechamiento de la luz y el calor provenientes directamente del sol, sino también a efectos indirectos causados por éste, como son los vientos. El futuro de este campo resulta altamente prometedor, por ser el sol una fuente prácticamente inagotable de energía.

Para los procesos de conversión de energía solar, los materiales de más uso son los semiconductores, de ahí la amplia investigación de que son objeto buscando optimizar resultados. Además de las celdas solares fotovoltaicas de uso más común, Fusishima y Honda (19.20) publicaron algunos trabajos preliminares en los que se busca una posible similitud de la fotoelectroquímica de los materiales semiconductores con los procesos fotosintéticos, a partir de los cuales se ha desarrollado la fotoelectroquímica de semiconductores.

Estas fotoceldas electroquímicas compuestas de fotoelectrodos semiconductores, contraelectrodos metálicos y soluciones acuosas de sistemas redox y electrolito soporte, son utilizadas en la conversión de la energía solar. Se dividen en dos categorías: Las que producen corriente eléctrica en presencia de sistemas redox reversibles y las que producen combustibles, como por ejemplo la obtención de H_2 por fotólisis del agua (41).

Entre los materiales semiconductores, se ha dado impulso recientemente al uso de electrodos policristalinos, lo cual constituye un factor económico muy importante y con los que se han reportado (40) eficiencias comparables (más del 70%) a las obtenidas utilizando electrodos de monocristales.

En este trabajo se presentan los resultados electroquímicos y fotoelectroquímicos obtenidos por el método de las voltametrías cíclicas empleando electrodos de ZnO policristalino de distintos tipos, construidos por medio de la técnica de prensado-sinterizado; en diferentes soluciones electrolíticas de trabajo. A fin de obtener mayores fotorrespuestas, se probó la técnica conocida como sensibilización por colorante, para la cual se utilizaron soluciones acuosas de ftalocianina de cobre sulfonada, preparada mediante una síntesis de sulfonación de la molécula de dicho colorante.

La primera parte consiste en una introducción de conceptos teóricos hecha con el fin de hacer más accesible la comprensión del tema. En la segunda se detalla el proceso experimental y los resultados obtenidos así como su discusión y conclusiones.

CAPITULO II
"LOS SEMICONDUCTORES"

2.1 ANTECEDENTES HISTORICOS (7.8.10).- El conocimiento de los materiales semiconductores se remonta a mediados del siglo pasado cuando en 1833 Faraday descubrió que el sulfuro de Plata tenía un coeficiente negativo de variación de la resistencia con la temperatura, a diferencia del coeficiente positivo de los metales.

En 1835 Rosenhold analizó las propiedades rectificadoras de ciertas sustancias sólidas cristalinas, éstos estudios que permanecieron en el olvido hasta que en 1874 fueron redescu--biertos por F. Braun.

Otro hecho relevante fue la observación de W. Smith, en 1873, de que el selenio conduce mejor la electricidad bajo iluminación. Un año más tarde E. H. Hall descubrió el efecto que lleva su nombre: "Si un conductor a través del cual pasa una corriente se somete a un campo magnético perpendicular a la dirección del flujo de corriente, se desarrolla un voltaje transversal que es perpendicular a la corriente y al campo magnético". Después del descubrimiento del electrón por J.J. Thompson en 1898, el efecto Hall fue la clave para comprender el proceso de conducción eléctrica en los semiconduc

tores.

Ya en este siglo, los semiconductores empiezan a utilizarse en la electrónica. Así, en 1904 J. Bose patentó un diodo de cristal semiconductor para detectar las ondas electromagnéticas, en 1909 Pickard inventó un diodo de silicio que se conoció con el nombre de Perikon. Todos estos diodos eran del tipo que hoy se conoce como de contacto, pues el primero de unión apareció hasta 1941. Lo más interesante es que desde hace algunos años se han comenzado a utilizar los diodos no solamente como elementos detectores, sino además como componentes capaces de producir oscilaciones, - sin embargo, ya en 1924 un científico ruso llamado Losev logró oscilaciones con diodos semiconductores y revisando aún más la historia de la tecnología, se encuentra que esta aplicación ya era conocida en 1909.

Sin embargo, no es sino hasta la actualidad en que debido al impulso teórico dado por la mecánica cuántica, la termodinámica estadística, la teoría atómica moderna y la física del estado sólido, cuando los semiconductores han alcanzado un considerable impulso y han diversificado sus aplicaciones abarcando distintos campos, entre los que se encuentra la electroquímica.

2.2 CONCEPTOS BASICOS (2.3.7.8.10.51.54)

2.2.1 CLASIFICACION DE LOS MATERIALES DE ACUERDO A SU RESISTIVIDAD.- A pesar de las limitaciones que tienen las clasificaciones de los materiales de acuerdo a una propiedad, desde el punto de vista de la resistividad, que es la resistencia presentada al paso de la corriente eléctrica entre las caras opuestas de un cubo unitario del material y que normalmente se especifica en $\text{ohm}(\Omega)\text{-cm}$, los materiales pueden dividirse en dos grandes grupos: conductores (o metales) y aislantes. Los primeros como su nombre lo dice -- son materiales que conducen facilmente la corriente, o sea, presentan una baja resistividad mientras que por el otro lado, los aislantes impiden el paso de la corriente presentando una resistividad elevada. Existe un tercer grupo intermedio; los semiconductores, los cuales no conducen la corriente como los metales pero tampoco presentan la resistencia de los aislantes.

De una manera general los materiales pueden clasificarse de acuerdo con la siguiente tabla:

TIPO DE MATERIAL	RESISTIVIDAD A TEMP. AMBIENTE (Ω cm)
CONDUCTORES (METALES)	10^{-6} ————— 10^{-3}
SEMICONDUCTORES	10^{-3} ————— 10^{10}
AISLANTES	$> 10^{10}$

2.2.2 TEORIA DE LAS BANDAS.- A partir del conocimiento que se tiene sobre la estructura del átomo, se sabe que los electrones se encuentran en diferentes niveles energéticos alrededor de un núcleo central de carga positiva, mientras que los electrones poseen una carga negativa. Para pasar de un nivel a otro, el electrón deberá adquirir o entregar una cierta cantidad de energía por lo que para ir de un estado menor a otro de mayor energía denominada CUANTO, y para efectuar el proceso contrario el electrón deberá eliminar esa misma cantidad de energía. En el caso de la luz, que es una de las maneras de aportar energía a un átomo, a los cuantos energéticos se les conoce como FOTONES.

En general los electrones que se encuentran en los niveles de energía inferiores, los más cercanos al núcleo, no sufren alteraciones. Son los electrones más alejados, los de los niveles de energía superiores, llamados electrones de valencia los que intervienen en fenómenos como la conducción eléctrica.

El concepto de niveles de energía se utiliza para átomos --

aislados, sin embargo, en el caso de estructuras sólidas cristalinas es conveniente hablar de bandas de energía dentro de las cuales pueden encontrarse grandes cantidades de electrones.

Se considera que existen dos bandas donde pueden encontrarse los electrones más externos o de valencia: La Banda de Valencia (BV) y la de Conducción (BC). La primera se encuentra total o parcialmente ocupada por electrones y la segunda que es una banda de mayor energía puede estar vacía o parcialmente ocupada y es, como su nombre lo dice, donde se lleva a cabo la conducción de la electricidad. Entre estas dos bandas se encuentra una zona energética en la que no pueden encontrarse electrones: la Banda Prohibida (BG) (Fig. 2.1).

El caso de los metales que conducen fácilmente la corriente eléctrica se puede explicar empleando el modelo de bandas de energía de dos maneras:

- a) Existe una sobreposición entre la Banda de Valencia y la de Conducción (Fig. 2.2.a).
- b) Los átomos tienen insuficientes electrones para llenar los estados disponibles en la Banda de Valencia - (ej. metales alcalinos).

En el último caso, con una pequeñísima excitación externa los electrones pueden encontrarse en la Banda de Conducción.

Con los aislantes sucede lo contrario, la Banda Prohibida

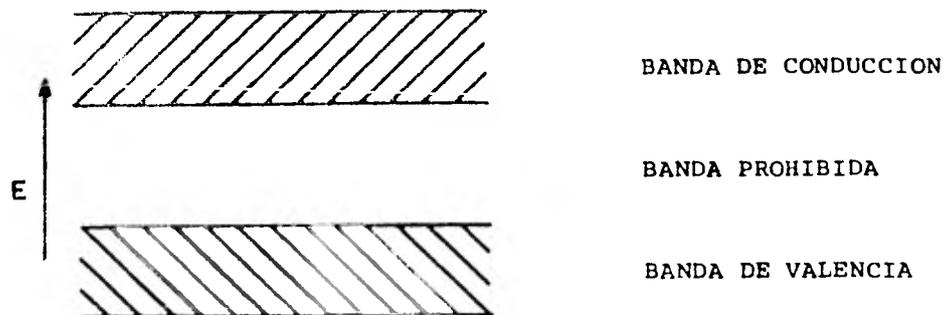


FIGURA 2.1.- Diagrama de bandas de energía.

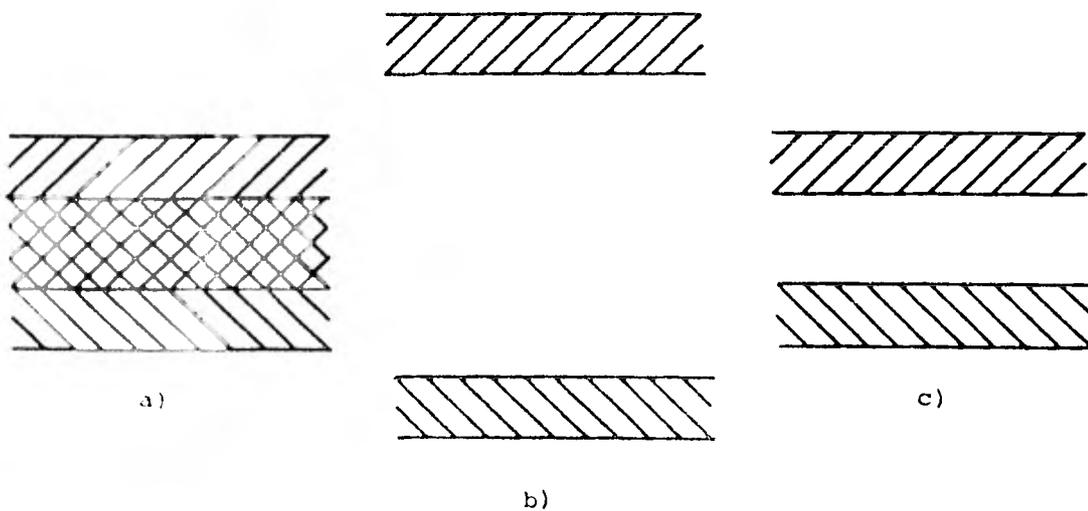


FIGURA 2.2.- Diagrama representativo de las bandas de energía de a) metales o conductores, b) aislantes y c) semiconductores.

es demasiado ancha por lo cual es casi imposible que un electrón salga de la Banda de Valencia (Fig. 2.2b).

Los semiconductores, como ya se mencionó, tienen una situación intermedia, o sea que si presentan Banda Prohibida pero de menor magnitud que los aislantes por lo que la cantidad de energía requerida para que los electrones lleguen a la Banda de Conducción no es tan grande y bastan temperaturas por encima del cero absoluto o iluminarios para que algunos electrones estén en condiciones de conducir la corriente eléctrica (Fig. 2.2c).

2.2.3 CLASIFICACION DE LOS SEMICONDUCTORES.- Los materiales con características semiconductoras pueden ser clasificados desde diferentes puntos de vista, uno de ellos puede ser su estructura química como se puede observar en la tabla 2.1.

Considerando el tipo de portadores que intervienen en el proceso de conducción, los semiconductores pueden dividirse en dos grupos: los iónicos y los electrónicos. En el primer caso la corriente se desplaza debido a transporte de iones, pero debido a su inestabilidad son poco empleados y no se insistirá en ellos.

En los semiconductores electrónicos los portadores --

TABLA 2.1
ALGUNOS MATERIALES SEMICONDUCTORES

NOMBRE	FORMULA	CLASIFICACION
GERMANIO	Ge	ELEMENTOS
SILICIO	Si	
SELENIO	Se	
ESTAÑO	Sn	
ARSENIURO DE GALIO	GaAs	COMPUESTOS INTERMETALICOS
ANTIMONIURO DE ALUMINIO	AlSb	
ANTIMONIURO DE INDIO	InSb	
OXIDO CUPROSO	Cu ₂ O	OXIDOS METALICOS
OXIDO DE CINC	ZnO	
OXIDO DE MANGANESO	Mn ₂ O ₂	
SULFURO DE PLOMO	PbS	SULFUROS METALICOS
SULFURO DE CADMIO	CdS	
SELENIURO DE CADMIO	CdSe	
TELURURO DE BISMUTO	Bi ₂ Te ₃	
FERRITA FERROSA	FeFe ₂ O ₄	OXIDOS MEZCLADOS TIPO MINERAL
MANGANITA DE NIQUEL	NiMn ₂ O ₄	
TITANATO DE MAGNESIO	MgTi ₂ O ₄	
ANTRACENO	C ₁₄ H ₁₀	ORGANICOS
NAFTALENO	C ₁₀ H ₈	

son los electrones de carga negativa y los huecos de carga positiva. En realidad los huecos no existen como partículas físicas, son ausencias de electrones, es decir que cuando un electrón pasa de la Banda de Valencia a la de Conducción, en la primera quedará un hueco en el lugar ocupado anteriormente por el electrón, de esta manera los electrones que han pasado a la Banda de Conducción portarán la corriente en un sentido mientras que los huecos tendrán un movimiento aparente en sentido contrario ya que los que en realidad se mueven son los electrones que quedan en la Banda de Valencia pues van pasando a ocupar los huecos dejados por los electrones excitados que cambiaron de banda (Fig. 2.3). Debido a esto es que el movimiento de los electrones en la Banda de Conducción es más rápido que el de los de la Banda de Valencia a lo que se conoce como que tienen mayor movilidad.

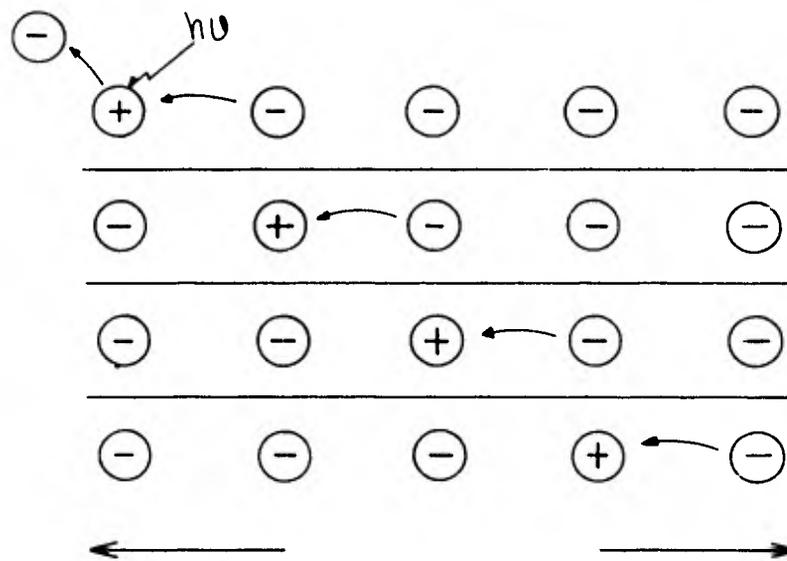
Por lo visto anteriormente, en todos los materiales se miconductores se pueden formar pares electrón-hueco y como es evidente, en un material puro la cantidad de electrones en la Banda de Conducción será exactamente la misma que la de huecos; a los materiales de este tipo se les llama intrínsecos. Existen otros materiales que no cumplen con esta igualdad y reciben el nombre de extrínsecos y los hay de dos clases: cuando el número de electrones es mayor al de huecos se dice que es del tipo N y en el caso contrario se conocen como del tipo P.

DONADORES Y ACEPTORES.- Los semiconductores extrínsecos o por impurezas, ya que para obtener estos materiales se adicionan a la estructura cristalina original pequeños porcentajes de impurezas seleccionadas; con lo que se modifica de manera importante la concentración de portadores libres y con ello sus propiedades, son los que tienen aplicaciones más importantes.

Estas impurezas pueden ser de dos tipos, donadoras o - - - - -
aceptoras. En el primer caso se trata por lo general de elementos pentavalentes, pues como los semiconductores (Si, Ge) - - -
son tetravalentes (Fig. 2.4a) y en su estructura cristalina -
forman enlaces covalentes, al adicionarse un átomo pentavalente
uno de sus electrones estará de más y podrá moverse libremente
por la red (Fig. 2.4b). Es debido a este electrón aportado
por la impureza por lo que a ésta se le conoce como donado
dor y al haber mayor número de electrones que de huecos, será
un semiconductor tipo N.

Por otro lado, los aceptores serán elementos trivalentes que al entrar en la red cristalina estarán faltantes de un electrón para completar los enlaces covalentes, o sea que habrá un hueco libre (Fig. 2.4c), resultando así un semiconductor tipo P.

• (El carácter extrínseco de un semiconductor no siempre se debe a la adición de impurezas, como es el caso del ZnO (ver sección 4.2)).



Movimiento de electrones

Movimiento de huecos

FIGURA 2.3.- Movimiento aparente de los huecos.

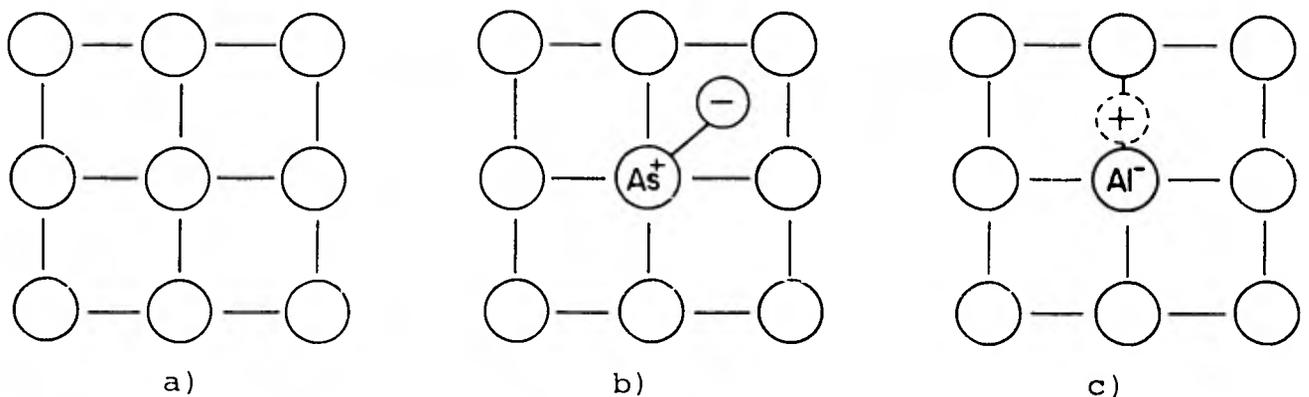


FIGURA 2.4.- Representación bidimensional esquemática de la red cristalina de los semiconductores a) Intrínsecos (Si ó Ge), b) Donador (tipo N) y c) Aceptor (tipo P).

En la práctica, cualquier semiconductor presentará impurezas tanto de donadores como de aceptores pero por lo general predominará alguna de ellas.

Utilizando la Teoría de las Bandas, se tiene que generalmente el nivel energético de los portadores introducidos por las impurezas se encuentra dentro de la Banda Prohibida, estando los electrones de donadores ligeramente por debajo de la Banda de Conducción por lo que fácilmente pueden pasar a ésta quedando en condiciones de conducir la corriente, mientras que los huecos de los aceptores se encuentran en un nivel apenas por encima de la Banda de Valencia y los electrones de ésta podrán pasar con facilidad a ocupar esos huecos dejando otros - en la Banda de Valencia los cuales serán los portadores de corriente (Fig. 2.5).

En semiconductores extrínsecos, a los portadores que se encuentran en mayor cantidad se les conoce como mayoritarios y a los otros minoritarios, así en el caso de un semiconductor-tipo N, los electrones serán los portadores mayoritarios y los huecos los minoritarios.

2.2.4 CARACTERISTICAS DE LOS SEMICONDUCTORES.- a) Resistividad.- Los semiconductores tienen un coeficiente de temperatura negativo a diferencia de los metales que es positivo. - Esto se debe a que al aumentar la temperatura de un semiconduc

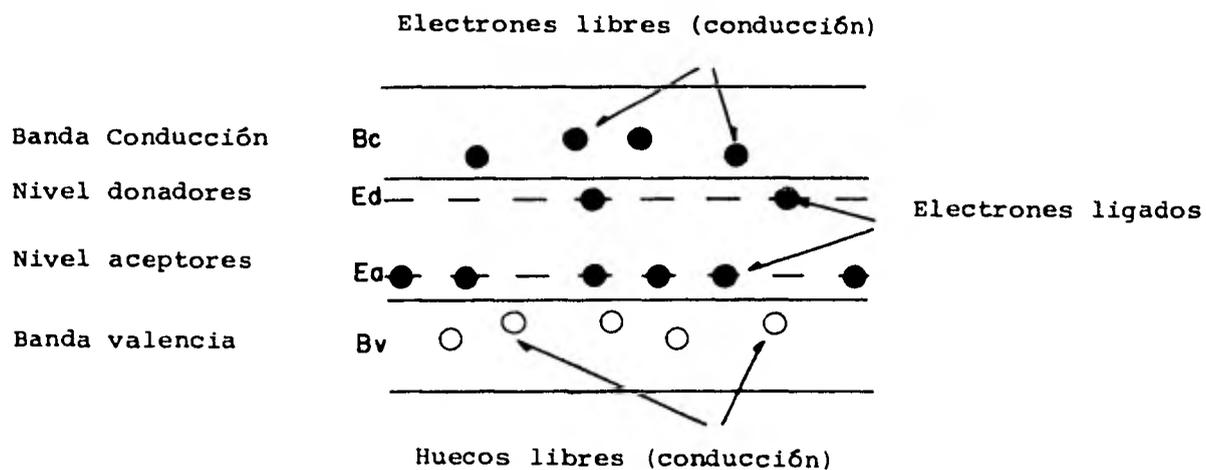


FIGURA 2.5.- Diagrama de las bandas de energía de un semiconductor extrínseco conteniendo impurezas de los tipos N y P.

tor aumenta la cantidad de portadores al formarse los pares-electrón-huecos, disminuyendo de esta manera la resistividad del material. En el caso de los metales al incrementar la temperatura hay más electrones libres para conducir la corriente, sin embargo también se da otro fenómeno, los nucleos empiezan a vibrar en forma desordenada lo que provoca colisiones de éstos con los electrones portadores produciendo un aumento de la resistividad.

b) Efecto termoeléctrico.- Cuando se calienta una unión semiconductor-metal ó semiconductor-semiconductor, el aumento de temperatura produce un desplazamiento de portadores hacia el lado frío, lo que se conoce como difusión, la cual provoca que el lado frío adquiera una carga contraria a la de la unión caliente produciendo una fuerza electromotriz (fem) que se opone a la difusión y se conoce como fem de Seebeck.

c) Efectos Magnéticos.- En los semiconductores se observa el efecto Hall (ver sec. 2.1) y su valor en éstos es grande comparado con el observado en los metales en los que también se presenta.

d) Fotoefectos.- Fotoconductividad: al iluminar un semiconductor aumenta su conductividad debido a que la radiación incidente crea portadores libres.

Efecto Fotovoltaico: cuando una unión metal-semiconductor o semiconductor-semiconductor es iluminada se produce una fem.

e) Rectificación.- En uniones de un semiconductor tipo N con otro tipo P se presenta el fenómeno de la rectificación en el que la relación Intensidad-Voltaje no es lineal (como lo dice la ley de Ohm), esto es, que la corriente obtenida es mucho mayor en un sentido que en el otro al aplicar un voltaje alterno simétrico.

2.2.5 LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE FERMI-DIRAC. NIVEL DE FERMI.- La función de distribución de probabilidad de Fermi-Dirac $f(E)$, especifica la probabilidad de que en un estado de energía E sea ocupado por un electrón

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

donde E_f es lo que se conoce como el nivel energético de Fermi que es el nivel de energía en el que existe una probabilidad de 1/2 de encontrar un electrón, o sea, cuando:

$$E = E_f \text{ entonces } f(E) = 1/2$$

Si $f(E)$ es la fracción de estados cuánticos en E ocupados por electrones, la fracción ocupada por huecos será:

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

Considerando que a la temperatura del 0 absoluto $f(E) = 0$ en E_c y $f(E) = 1$ en E_v (Fig. 2.6a), pues todos los electrones estarán en E_v , entonces en un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi se encontrará siempre exactamente en el centro de la Banda Prohibida (Fig. 2.6b) y aún aumentando la temperatura permanecerá ahí pues el número de electrones en la Banda de Conducción y el de huecos en la de Valencia será siempre idéntico.

Para los semiconductores extrínsecos el Nivel de Fermi no se encuentra a la mitad de la Banda Prohibida, sino desplazado según el tipo de material. Los semiconductores tipo N tienen el Nivel de Fermi cercano a la Banda de Conducción debido a que los electrones del donador se localizan en E_d , mientras que para materiales tipo P el Nivel de Fermi estará cercano a la Banda de Valencia por el nivel E_a de los aceptores (Fig. 2.5).

2.2.6 UNIONES P-N EN EQUILIBRIO.- Al unir dos semiconductores, uno P con otro N, los huecos y los electrones cercanos a la unión migran para neutralizarse los unos a los otros a lo que se conoce como difusión, creándose una densidad de carga negativa en la parte P y otra positiva en la N formándose una diferencia de potencial conocida como Potencial de Difusión (V_0) así como una Región de Carga Espacial (W) que es el espacio que se forma entre las capas de dipolos (Fig. 2.7), la

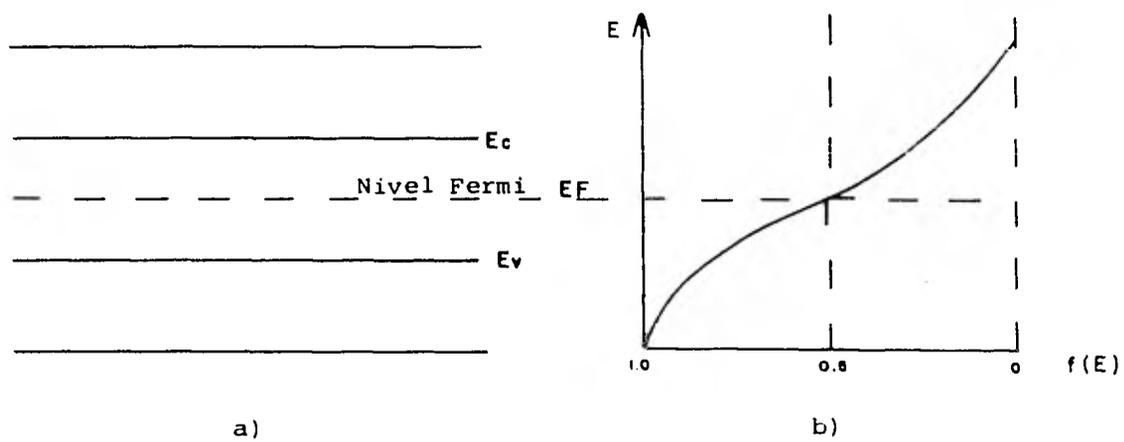


FIGURA 2.6.- Posición del Nivel de Fermi en el diagrama de bandas de energía de un semiconductor intrínseco.

cual evita la recombinación entre los portadores mayoritarios (electrones de N y huecos de P) de cada lado de la unión.

La difusión se puede explicar mediante un modelo físico muy sencillo. Usando el Modelo de las Bandas y el Nivel de Fermi, se tiene que en cualquier unión o interface el Nivel de Fermi debe permanecer constante por lo que para la unión P-N deberá existir lo que se conoce como Doblamiento de Bandas (Fig. 2.8). Ahora bien, si se supone que los electrones son como partículas sólidas y los huecos burbujas, los primeros tenderán a bajar por el doblamiento de la banda mientras que los huecos efectuarán el movimiento contrario que es lo que sucede en la difusión. Este mismo modelo puede también emplearse en los casos de interfases electrodo-solución que se mencionarán más adelante, de ahí su utilidad práctica.

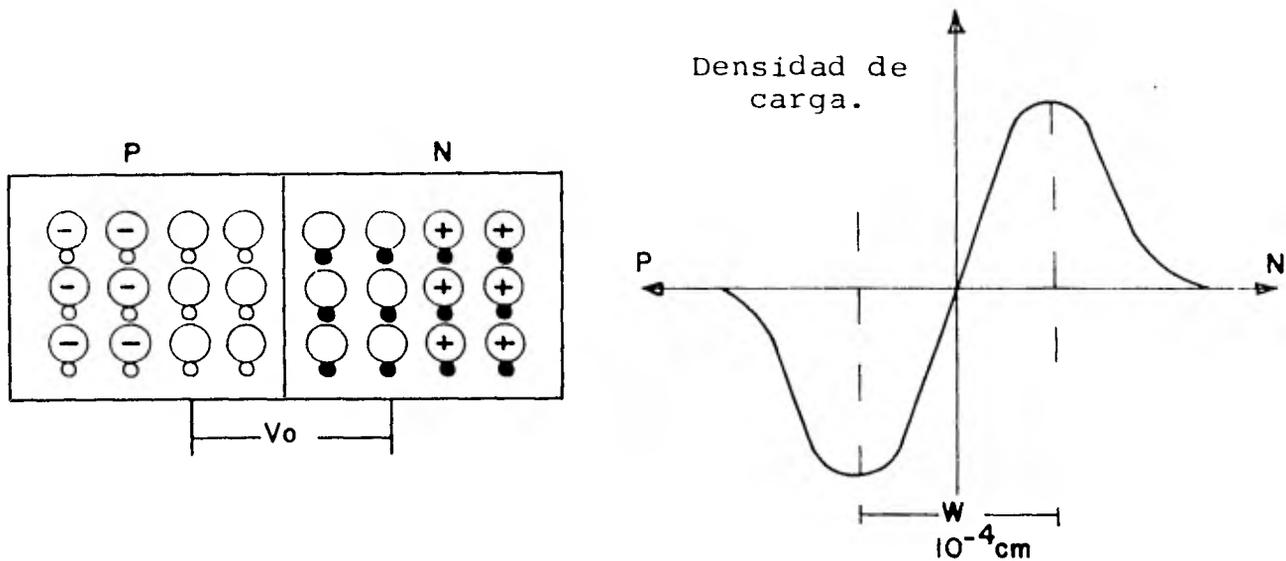


FIGURA 2.7.- Uniones P-N en equilibrio.

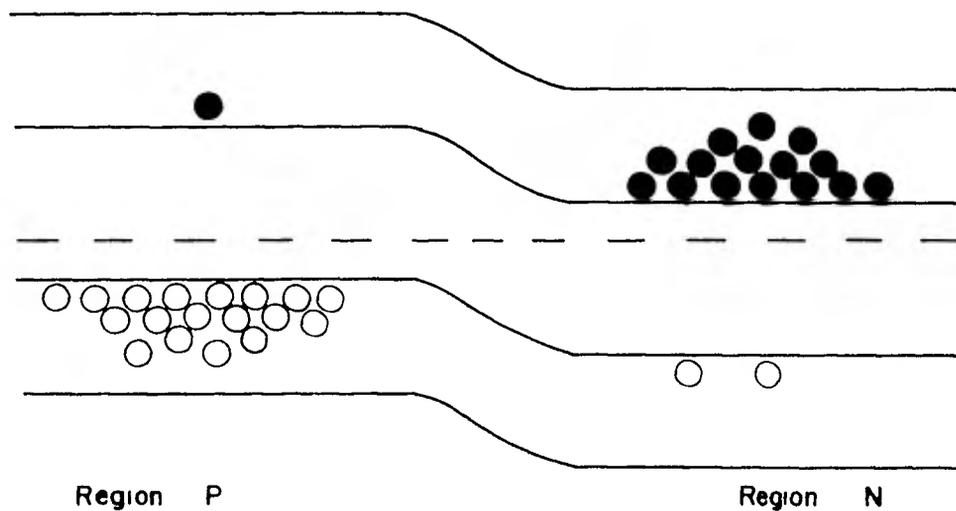


FIGURA 2.8.- Diagrama de la banda de energía de una unión P-N en equilibrio.

CAPITULO III
ELECTROQUIMICA

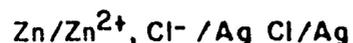
3.1 ELECTROQUIMICA GENERAL (1.2.9)

3.1.1 ASPECTOS BASICOS DE CELDAS Y REACCIONES ELECTROQUIMICAS.- Se conoce como celda electroquímica a una colección de intercaras que más generalmente se definen como dos electrodos separados por una fase electrolítica.

Los electrodos son la fase donde el movimiento de cargas se lleva a cabo mediante electrones y son por lo general sólidos (metales o semiconductores). En la otra fase, el electrolito, que casi siempre es una solución líquida, el movimiento de cargas se efectúa por iones.

Entre los dos electrodos de la celda existe una diferencia de potencial debido a las diferentes fases presentes que recibe el nombre de Potencial de Celda y es uno de los parámetros electroquímicos más importantes.

Para expresar la estructura de una celda (Fig. 3.1) se emplea la siguiente notación corta:



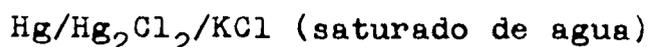
donde la diagonal representa una unión de fase y la coma separa dos componentes de la misma fase, en otros casos se utiliza una doble diagonal que representa una unión de fase cuyo potencial es considerado como un componente despreciable del potencial total de la celda.

Dentro de la celda se lleva a cabo una reacción química total, la cual puede dividirse en dos semi-reacciones independientes que describen los cambios químicos reales de cada uno de los dos electrodos, respondiendo cada una de ellas a la diferencia de potencial interfacial del electrodo correspondiente.

Por lo general sólo una de las semi-reacciones es de interés para el investigador y al electrodo en que ésta ocurrese le denomina Electrodo de Trabajo (WE) o indicador mientras que la otra mitad de la celda se estandariza usando un electrodo que mantenga su composición constante para que no interfiera con el WE y se conoce como Electrodo Secundario (SE) o contraelectrodo, siendo el Oro y el Platino los materiales más usados para la construcción de estos electrodos.

Con el fin de establecer un punto de referencia, un tercer electrodo se introduce en la celda, el Electrodo de Referencia (RE) cuya estructura química es constante y su potencial es fijo, el cual se coloca cerca del WE con el fin de

que la influencia de la resistencia presentada por la solución electrolítica en el potencial medido sea mínima, por lo que cualquier cambio en la celda se deberá al WE. Como referencia primaria se aceptó el Electrodo Estandar de Hidrógeno (SHE) o Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE). Frecuentemente se utilizan distintos electrodos de referencia, siendo el de uso más común el Electrodo de Calomel Saturado (SCE):



cuyo potencial es 0.242 V vs. NHE.

Controlar el potencial del WE con respecto al RE es equivalente a controlar la energía de los electrones en el WE. Llevando los potenciales a valores negativos, la energía de los electrones aumenta pudiendo llegar a niveles tan altos que pueden pasar a ocupar estados vacantes en el electrolito, este flujo de electrones del electrodo hacia la solución es una corriente de reducción (Fig. 3.2).

En el caso contrario, cuando los electrones pasan de la solución al electrodo se producirá una corriente de oxidación.

Los potenciales críticos a los que ocurren estos procesos son referidos a los potenciales Estandar (E°) para las sustancias químicas específicas en el sistema.

Estas celdas donde las reacciones se llevan a cabo por la

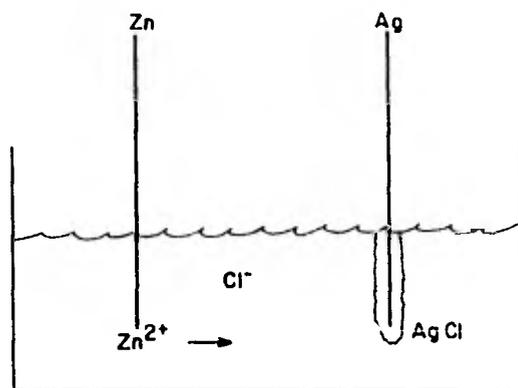


Figura 3.1.- Diagrama de la celda $Zn/Zn^{2+}, Cl^{-}/AgCl/Ag$.

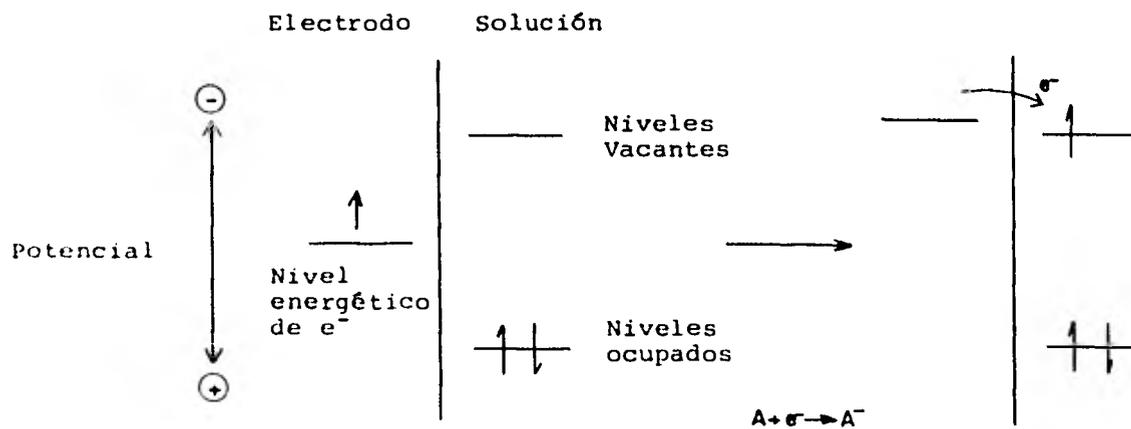


Figura 3.2.- Transferencia de electrones del electrodo a la solución (corriente de reducción).

imposición de un voltaje externo mayor al potencial reversible de la celda se conocen como Celdas Electrolíticas y se emplean para efectuar ciertas reacciones químicas gastando energía eléctrica. En ellas el electrodo donde se produce la reducción es el cátodo y donde se produce la oxidación el ánodo, por lo que las corrientes de oxidación y reducción se conocen también como anódicas y catódicas respectivamente.

3.1.2 ECUACION DE NERNST.- La ecuación de Nernst es una relación cuantitativa entre el potencial del electrodo y la concentración de los participantes en el proceso del electrodo:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

donde:

E.....es el Potencial corregido

E^o.....es el Potencial estandar

R y F.....son las constantes de los gases
y de Faraday respectivamente

T.....es la temperatura

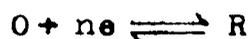
n.....es el número de electrones que
intervienen en la reacción

[O] y [R]son las concentraciones de la -
especie oxidante y reductora --
respectivamente.

Esta relación corrige el valor del Potencial Estandar de

acuerdo a la concentración tanto de la especie oxidante como de la reductora. El potencial obtenido será el potencial de cada media celda, o sea, considerará solo una semi-reacción, por lo que la diferencia algebraica entre los dos potenciales de media celda es el Potencial de Celda.

Si un sistema de electrodos sigue la ecuación de Nernst u otra ecuación derivada de ésta, la reacción del electrodo se le llama reversible o Nernstiana:



3.2 ELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES (1.2.53.54.57).--

Como se mencionó anteriormente, la electroquímica estudia las intercaras electrodo-solución electrolítica, en el caso de la electroquímica de semiconductores, estos últimos serán -- los materiales que se empleen como electrodos.

Como ejemplo se tomará un semiconductor tipo N, el cual se pondrá en contacto con una solución electrolítica cuyo E° redox tiene un valor intermedio entre EBC y EBV (Fig. 3.3a), una vez hecho el contacto se producirá un doblamiento de bandas semejante al obtenido en las uniones P-N en equilibrio (ver sección 2.2.6) debido a que el E_f del semiconductor se desplazará hasta igualar a E redox, pues es en la solución donde existe la mayor cantidad de portadores. La zona donde

existe el doblamiento de bandas se le conoce como Región de Carga Espacial (Fig. 3.3b).

Debido al doblamiento de las bandas los portadores mayoritarios, en este caso los electrones se desplazarán hacia el seno del electrodo a niveles de menor energía, produciendo el fenómeno llamado Empobrecimiento de Mayoritarios. De esta manera, al encontrarse en equilibrio energético el electrodo con la solución no habrá transferencia de carga en ningún sentido, lo cual se debe además a la formación de una doble capa consistente en cargas de signo contrario acumuladas en ambas fases, debiendo también considerarse los dipolos orientados en la intercara. La separación de estas cargas y la orientación de los dipolos da lugar a una diferencia de potencial que recibe el nombre de Potencial Interno o de Galvani.

Sin embargo, al aplicar un voltaje externo ($-e\eta$) hacia potenciales negativos, E_f se desplazará hacia arriba (Fig. 3.4a) y el doblamiento de las bandas se irá eliminando hasta alcanzar un valor que se conoce como Potencial de Banda Horizontal (EBP) que es aquel potencial correspondiente al E_f en el que ya no existe doblamiento de bandas. A este potencial, los electrones podrán fluir hacia la intercara y pasar al electrolito reduciéndolo.

Es por lo anterior que en una gráfica de Potencial (E) contra intensidad de corriente (i) (Fig. 3.4b), a partir aproximadamente del Potencial de Banda Horizontal empieza a observarse una corriente de reducción, la cual, alcanzará un máximo desde el que irá disminuyendo debido a limitaciones de difusión. Por el otro lado, al efectuar el barrido de potencial hacia valores positivos, el doblamiento de bandas se asentará y no habrá respuesta de corriente ya que no existirán portadores libres en la intercara para producir una corriente de oxidación, con lo que se explica el fenómeno de rectificación característico de los semiconductores.

3.3 FOTOELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES (1.13.14.32.53.54.57).- Cuando un semiconductor es iluminado, algunos electrones adquieren la suficiente energía para pasar de la Banda de Valencia a la Banda de Conducción, produciéndose de este modo los pares electrón (-)-hueco(+). Dicha energía es proporcionada por fotones, por lo que, para que un electrón pueda ser promovido a la Banda de Conducción, la energía del fotón deberá ser cuando menos igual al ancho de Banda Prohibida (Fig.3.5).

Al poner en contacto un electrodo semiconductor tipo N iluminado con una solución electrolítica, se producirá el doblamiento de bandas tal como sucede en oscuro así como el empobrecimiento de portadores mayoritarios, sólo que en este caso con

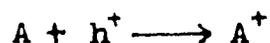
la formación de los pares electrón-hueco, éstos últimos localizados en la Banda de Valencia fluirán hacia la superficie convirtiéndose en agentes oxidantes de la parte reducida del par redox presente en la solución. El flujo de electrones hacia el seno del electrodo y el de huecos hacia la intercara con la solución, evitan además una rápida recombinación de los pares formados (Fig. 3.6a).

Como se puede apreciar, bajo iluminación, los semiconductores tipo N se comportan como ánodo pues en ellos se lleva a cabo una oxidación, por lo que se les llama fotoánodos, mientras que en oscuro son cátodos.

Por otro lado, al efectuar el barrido de potencial en electrodos iluminados, se observa que la aparición de la fotocorriente es aproximadamente a un potencial igual al de Banda Horizontal (Fig. 3.6b).

Si se conecta el electrodo semiconductor a un alambre conductor cerrando el circuito con un electrodo metálico (cátodo en el caso del semiconductor tipo N) (Fig. 3.7) se producirá un flujo electrónico cuyas reacciones de transferencia de electrones totales serán:

En el electrodo semiconductor tipo N



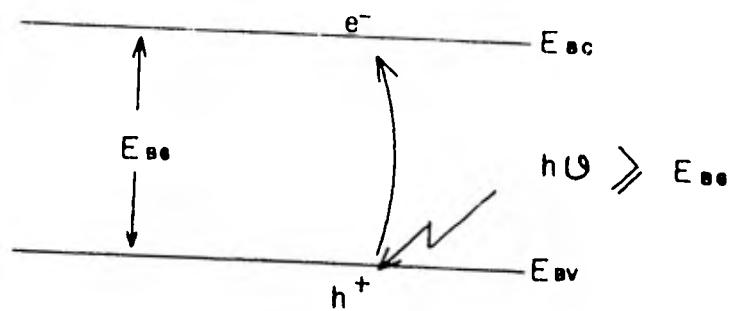


Figura 3.5.- Formación del par electrón (e^-) - hueco (h^+) al iluminar un semiconductor.

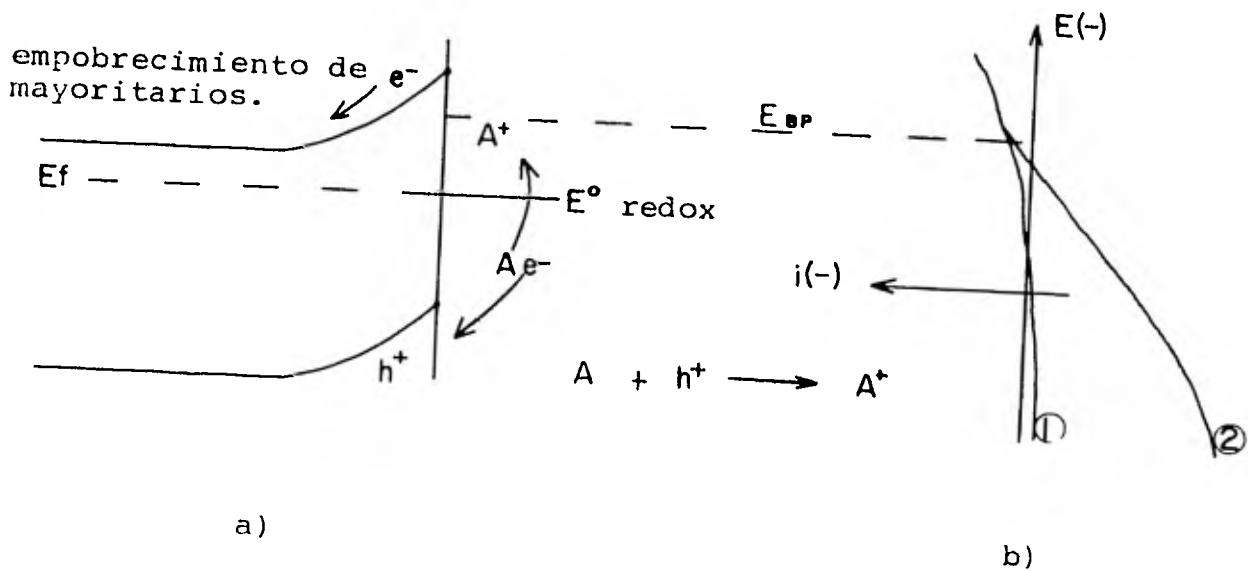


Figura 3.6.- a) Comportamiento fotoanódico de los semiconductores-N bajo iluminación.

b) Diagrama E vs i del sistema

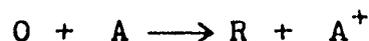
1 Corriente en oscuro

2 Fotocorriente anódica

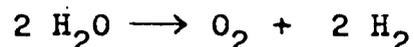
En el contraelectrodo metálico



y la reacción completa en la celda fotoelectroquímica



Por lo que si O y A fueran moléculas de agua se obtendrá:



La configuración de la celda será como se muestra en la Fig. 3.8.

Otro fenómeno que se presenta al iluminar el electrodo semiconductor es la fototensión, fotopotencial o foto voltaje (AEf), en el que el Nivel de Fermi se desplaza hacia potenciales negativos (Fig. 3.9), el máximo fotovoltaje alcanzable es el Potencial de Banda Horizontal, ya que:

$$\text{Fotovoltaje} = \text{EBP} - E_{\text{redox}}$$

por lo que EBP es aproximadamente el potencial al que aparece la fotocorriente y es el potencial de pseudoequilibrio del semiconductor iluminado.

El desplazamiento del Ef puede producir un efecto contrario a las reacciones fotoanódicas iniciales que son las más convenientes, por lo cual es importante que en la elección del material semiconductor para el electrodo y del par redox para la solución electrolítica se tome en cuenta que el sobrepotencial requerido para la reducción del par redox sea alto y se supriman las co-

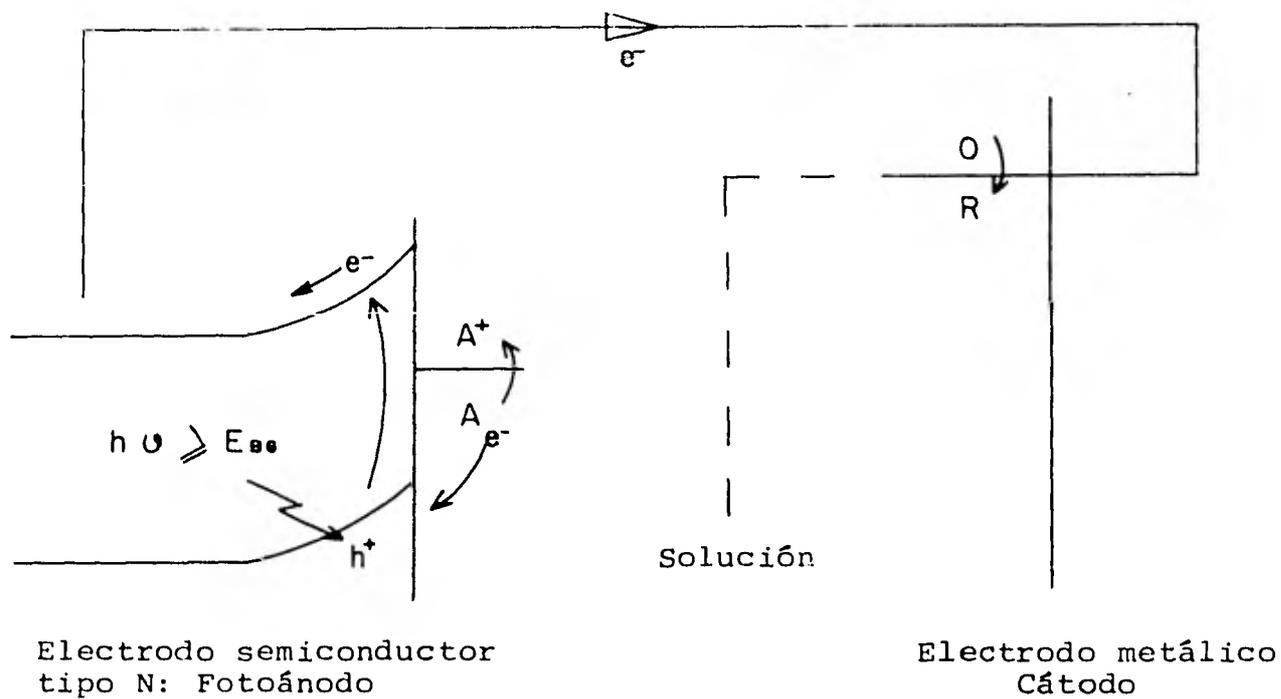


Figura 3.7.- Diagrama del flujo electrónico al cerrar el circuito.

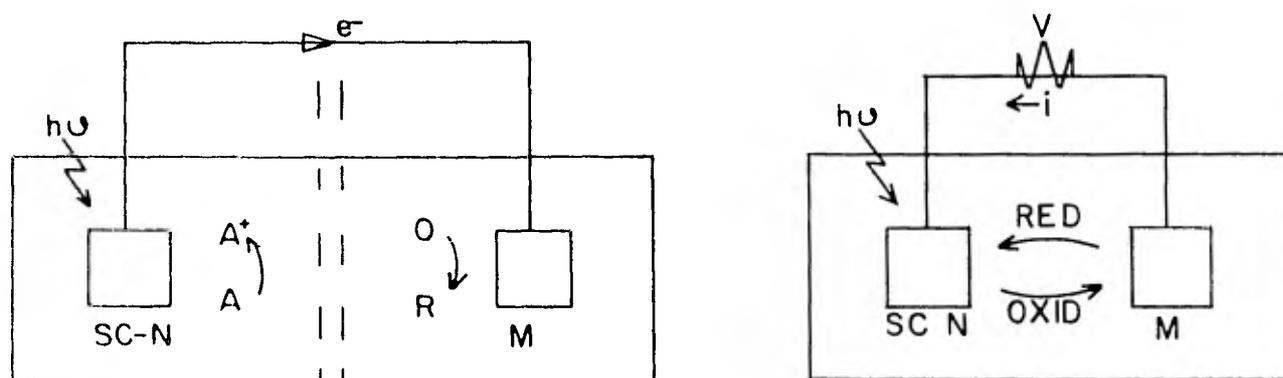


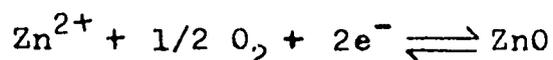
Figura 3.8.- Configuración de la celda.

rrientes de reducción que se presentan en oscuro.

• *

Otro problema que se presenta en los electrodos semiconductores iluminados es la fotocorrosión que aparece cuando los h^+ oxidan al electrodo y no al electrolito, por lo que al seleccionar este último es importante que sea más fácilmente oxidable que el material del electrodo. Con este fin se utiliza el Potencial Estandar de Disolución Anódica del semiconductor ($E^{\circ}D$), el cual deberá tener un valor más positivo que E_{redox} para proteger al electrodo contra la fotocorrosión (Fig. 3.10).

En el caso del ZnO se ha reportado el $E^{\circ}D$ del material monocristalino (14) obteniéndose un $E^{\circ}D = +0.65$ V vs. SCE para la semi-reacción:



3.4 SENSIBILIZACION POR COLORANTE (1.13.14.29.33.54).- Con el fin de obtener celdas Fotoelectroquímicas más eficientes se ha empleado lo que se conoce como sensibilización por colorante (Dye Sensitization) consistente en cubrir la superficie del electrodo con una solución colorida y de esta manera expandir la respuesta espectral de los electrodos a una región más amplia de longitudes de onda; al proveer la película colorante un nivel intermedio de energía permitiendo la transferencia electró-

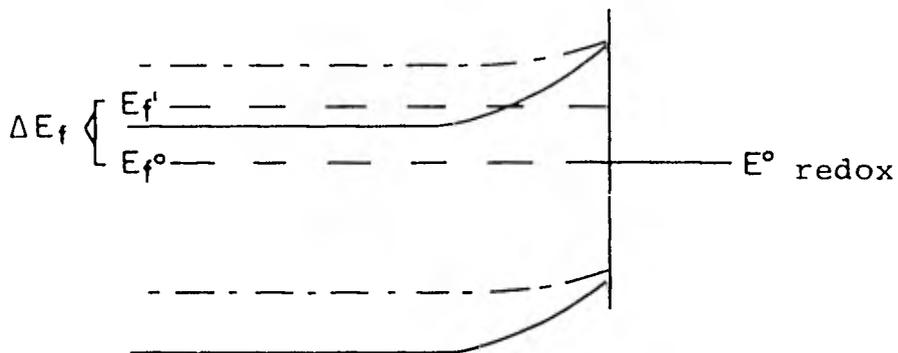


Figura 3.9.- Aparición del Fotovoltaje o Fototensión (ΔE_f)

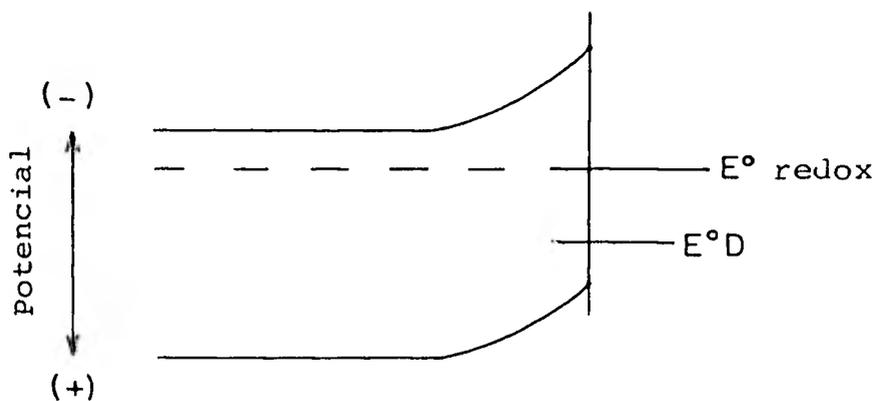


Figura 3.10.- Potencial estandar de disolución anódica - del semiconductor ($E^{\circ} D$).

nica.

Para explicar la sensibilización por colorante se han propuesto dos mecanismos:

- 1) Se produce una inyección de electrones desde el colorante - excitado por la luz hasta la BC del semiconductor (Fig. 3.- 11).
- 2) La transferencia de energía desde el colorante excitado -- hasta el semiconductor es causada por transiciones de electrones desde un estado intermedio del semiconductor hasta su BC seguido por una transferencia de electrones del colorante al estado intermedio.

Ambas teorías implican finalmente una remoción de electrones del colorante al electrodo por lo que es difícil concluir experimentalmente cual es el verdadero mecanismo. En la segunda teoría no puede verificarse en forma experimental la aparición del estado intermedio, pero tampoco hay observaciones experimentales que lo contradigan.

La existencia de la mencionada remoción de electrones del colorante excitado semiconductor se comprueba por el hecho de que sólo aquellos colorantes cuya energía de excitación es considerablemente mayor que la de BC del semiconductor en la intercara pueden actuar como sensibilizadores efectivos.

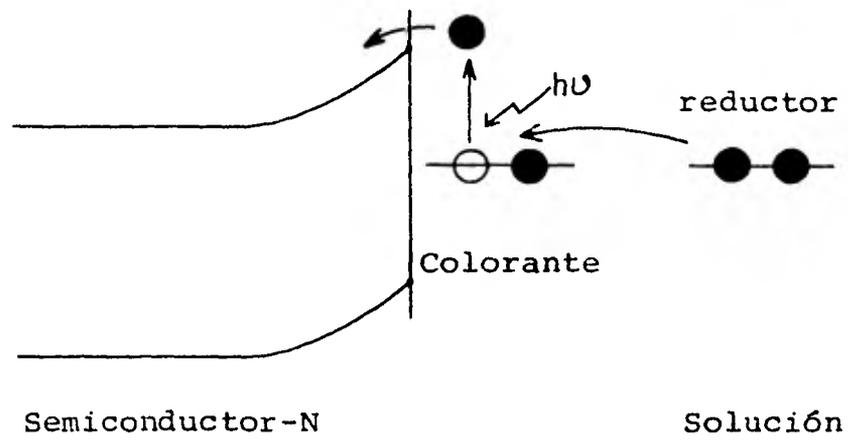
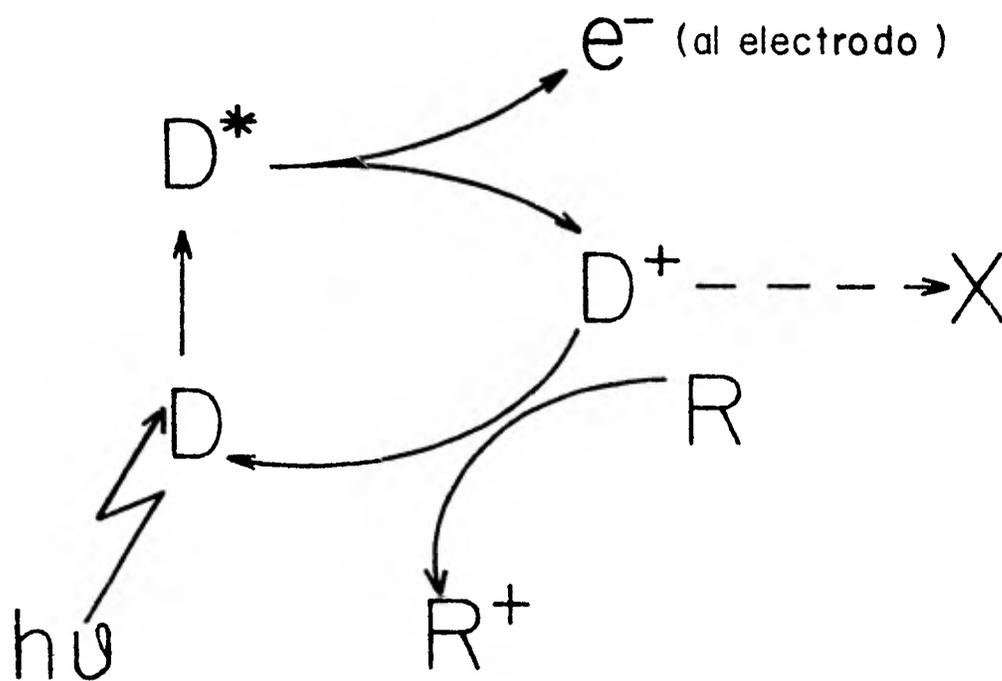


Figura 3.11.- Diagrama energético del mecanismo de la sensibilización por colorante.

Esquemáticamente la sensibilización se lleva a cabo de la manera siguiente:



donde D es una molécula de colorante adsorbida en el colorante, lo cual al iluminarla alcanzará un estado excitado D* que cederá un electrón e⁻ al electrodo oxidandose a D⁺, esta molécula podrá volver a su estado inicial si se reduce con una especie reductora R o bien puede formar un producto de reacción X.

Las reacciones efectuadas serán:

- 1) $D(\text{ads}) + h\nu \longrightarrow D^*(\text{ads})$
- 2) $D^*(\text{ads}) \longrightarrow D^+(\text{ads}) + e^-$ (al electrodo)
- 3) $D^+ + R \longrightarrow D + R^+$
- 3') $D^+ \longrightarrow X$ (producto de reacción)

Con la adición del reductor R, el colorante puede ser regenerado evitando un decaimiento en la fotocorriente observada, - debida a la disminución de la concentración del colorante en la superficie del electrodo ya que éste puede sufrir reacciones químicas (3') y convertirse en un producto X de color diferente e insoluble en agua.

A la adición del agente reductor por medio de un par redox añadido a la solución, es a lo que se conoce como Supersensibilización, y al agente reductor se le llama supersensibilizador o consensibilizador.

3.5 VENTAJAS Y PROBLEMAS DE LAS CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS (32)

3.5.1 VENTAJAS: a) La principal ventaja de este tipo de celdas es su simple y excelente contacto entre la fase líquida y el semiconductor policristalino (Ver sección 4.1), mientras en uniones de dos sólidos, durante la migración de huecos y electrones, se pierden gran cantidad de cargas por recombinación debido a lo imperfecto del contacto en los materiales policristalinos, con monocristales la unión es mucho mejor pero el elevado costo de éstos los pone en desventaja; en cambio, en las celdas de unión líquida, todas las partes del semiconductor policristalino se encuentran empapadas por la solución haciendo un buen contacto eléctrico a pesar de las imperfecciones físicas que pueden tener.

b) Debido a que el electrolito es en principio transparente, prácticamente no hay pérdidas de energía luminosa por absorción, las cuales sí se presentan en fotoceldas sólidas.

c) Otra ventaja de las celdas de unión líquida es la posibilidad de regenerar los electrodos mediante lavados ya sea con soluciones ácidas o alcalinas, mientras que las celdas policristalinas de estado sólido no son siempre fáciles de regenerar.

d) La posibilidad de construir una celda fotoelectroquímica que al mismo tiempo de producir energía eléctrica pueda almacenarla es otro punto a favor de este tipo de sistemas.

e) Por último, lo fácil de su construcción y su generalmente bajo costo, hacen promisorio el desarrollo de las celdas fotoelectroquímicas, en especial, las que utilizan fotoelectrodos policristalinos.

3.5.2 PROBLEMAS.- a) La mayor desventaja de las celdas - fotoelectroquímicas, es su poca estabilidad por tiempos prolongados, debido a problemas de corrosión tanto química como fotoinducida.

b) La necesidad de sellar herméticamente el contenido de solución electrolítica cuando ésta sea sensible al aire es otra desventaja.

c) Finalmente, el relativamente alto volúmen requerido de electrolito, hace que las celdas fotoelectroquímicas sean de un tamaño bastante mayor que las celdas de estado sólido que usualmente tienen espesores de 1mm. o menos.

CAPITULO IV
MATERIALES USADOS E INSTRUMENTACION

4.1 MATERIALES MONO Y POLICRISTALINOS (6).- El hecho de que un sólido sea un material cristalino no depende de su aspecto macroscópico. Los cristales son sólidos cuyos átomos están distribuidos en el espacio en un modelo ordenado, dicho modelo se repite en la estructura muchas veces.

Una especie cuyos átomos están arreglados en modelos que se repiten con toda regularidad se considera como un Cristal Perfecto, esto es, ideal. Los cristales reales tienen imperfecciones como impurezas químicas o defectos físicos. No obstante es posible preparar cristales muy puros consistentes en un mosaico de pequeños bloques de tal modo que todos los ejes de un bloque sean paralelos a los ejes correspondientes de otro bloque, a los que se conoce como monocristales.

Por otro lado, materiales para usos más prácticos se hacen de pequeños granos cristalinos de varias formas y tamaños-empaquetados juntos, se les llama materiales policristalinos.

En principio, de los monocristales puede obtenerse una información mucho más completa sobre la naturaleza de un material,

lo que es suficiente para explicar porqué se esta haciendo más y más uso de estos materiales a pesar de ser más costosos que los policristalinos.

4.2 EL OXIDO DE ZINC (5.25.54).- El Oxido de Zinc (ZnO) es un polvo finamente dividido de color blanco a temperatura ordinaria, que se torna amarillo al calentarlo. Es un material semiconductor ya que presenta propiedades propias de éstos, tales como la rectificación de la corriente alterna, termoluminiscencia y fotoconductividad.

La resistividad del material puro es menor a $10^3 \Omega \text{ cm}$, sin embargo, ésta varía al adicionar óxidos de diferentes metales, óxidos monovalentes (Li_2O , Na_2O) la aumentan mientras que óxidos trivalentes (Al_2O_3) la disminuyen.

En lo que respecta a sus propiedades magnéticas, en general el ZnO es diamagnético, sin embargo, en su forma activa y a temperaturas bajas es paramagnético (56).

Los defectos estequímicos existentes en la red cristalina del ZnO causan el mismo efecto que la adición de impurezas a un semiconductor, pues un exceso de átomos de Zn colocados intersticialmente en la red generan un exceso de electrones dando un carácter de semiconductor tipo N al ZnO . Su ancho de Banda Prohibida es de 3.2 eV, con potenciales de Banda-

de Conducción y Banda de Valencia de aproximadamente -0.65 V y $+2.55$ V (ambos vs. SCE) respectivamente.

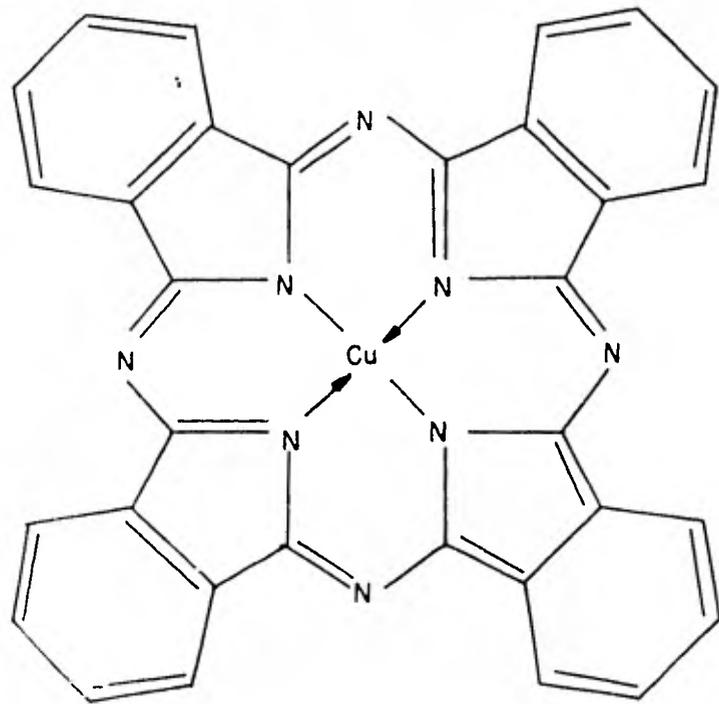
4.3 FTALOCIANINA DE COBRE (12.54).- Es tal vez, de entre las Ftalocianinas, el derivado metálico más conocido y empleado en la fabricación de pigmentos. Presenta el color azul intenso característico de varios compuestos derivados del cobre, soluble únicamente en H_2SO_4 al 98% y existe en dos formas: α y β , de las que la primera es mejor colorante pero menos estable por lo que se transforma a B por efectos de solventes aromáticos, - calor, etc. Las películas de este material se adhieren fuertemente a un sustrato metálico y pueden trabajarse electroquímicamente desde $+1.0$ V hasta -0.5 V vs. SCE sin problemas.

Muestra propiedades de semiconductor tipo P con un potencial de inicio de fotocorriente de $+0.39$ V vs. SCE.

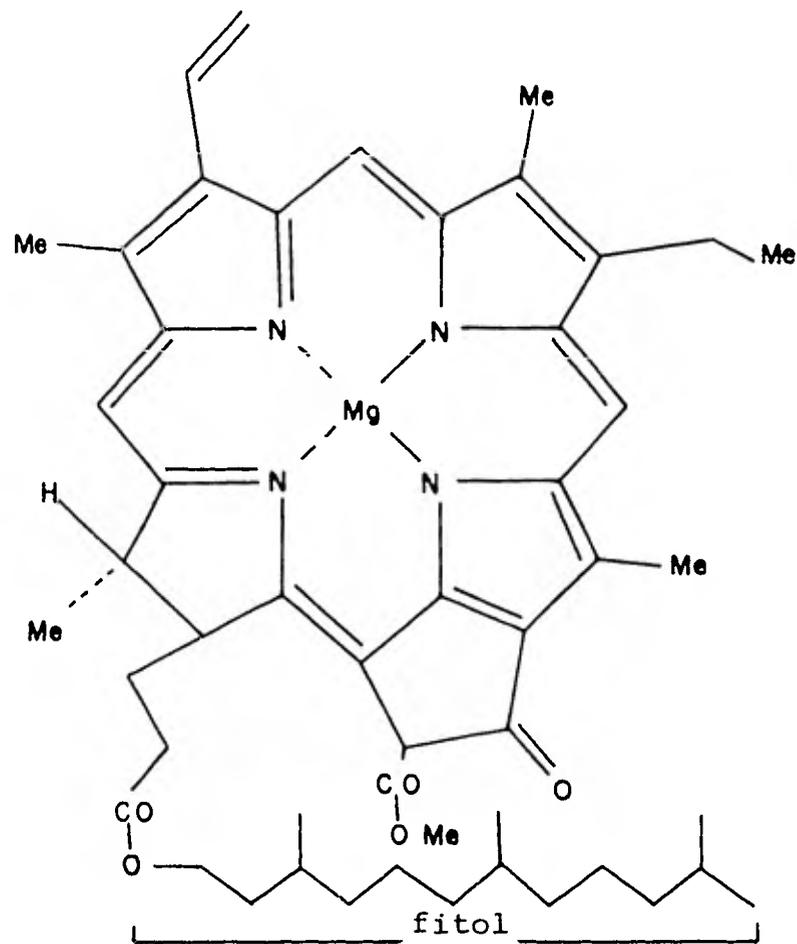
Al igual que todas las ftalocianinas presenta una gran semejanza estructural con la clorofila "A" (Fig. 4.1).

4.4 INSTRUMENTACION

4.4.1 LA CELDA DE TRES ELECTRODOS.- Como se mencionó anteriormente, para evitar al máximo la influencia de la resistencia de la solución electrolítica en los potenciales medidos, el arreglo electródico más utilizado en las celdas electrolíticas -



a)



b)

Figura 4.1.- Semejanza estructural entre la ftalocianina de cobre (a) y la clorofila - "a" (b).

es el de tres electrodos, el de trabajo WE, el secundario SE o contraelectrodo y el de referencia RE. En este arreglo, la corriente pasa por WE y SE pero no por RE y el diagrama de su -- circuito básico es el mostrado en la Figura 4.2.

4.4.2 EL POTENCIOSTATO.- El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electroquímico consiste esencialmente en una fuente de alimentación eléctrica regulable que permite aplicar al electrodo el valor deseado de una variable controlada y un instrumento de medida para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica.

Cuando la variable controlada es el potencial se emplea el Potenciostato que es un circuito electrónico con un amplificador operacional conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicado entre sus -- dos entradas y puede mantener el potencial aplicado constante o variable con el tiempo (Fig. 4.3).

El potencial programado entre el terminal del WE y el terminal del RE está conectado a la entrada del amplificador operacional cuya salida alimenta el circuito que contiene los electrodos WE y RE con la corriente resultante. Si en el curso del ensayo la diferencia de potencial V entre las terminales de WE y RE varia con respecto al valor impuesto V^* , el dispositivo a

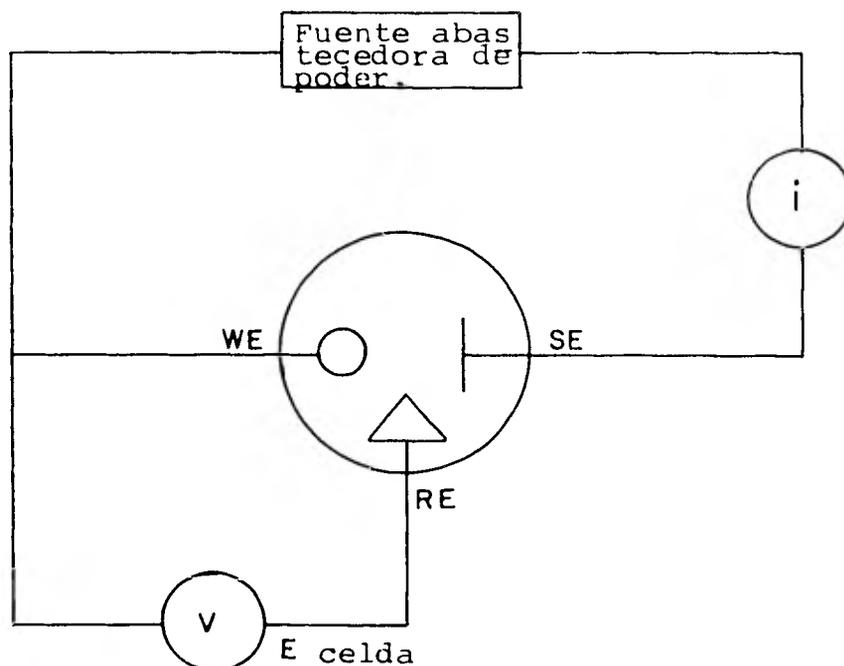


Figura 4.2.- Circuito básico de la celda de 3 electrodos.

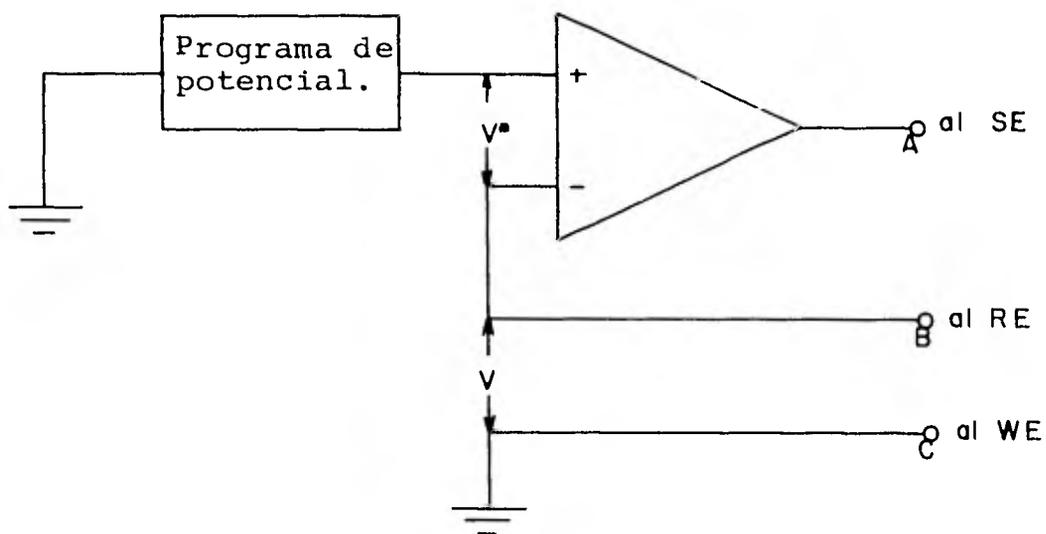


Figura 4.3.- Esquema y diferencias de potencial entre las distintas terminales del potenciostato.

justa electrónicamente la corriente de salida a través de un circuito retroalimentador negativo (que contiene al SE) hasta que $V^* - V = 0$. Además, esta operación puede llevarse a cabo sin utilizar una corriente significativa a través del RE.

Al conectar las terminales de la celda al potencióstato (Fig. 4.4) se impone al WE un potencial determinado respecto al RE y se opera potencióstáticamente. La corriente que pasa por el circuito se suele determinar por medio de la caída de potencial a través de una resistencia conocida R intercalada en el circuito. También se puede medir automáticamente la corriente con un convertidor seguidor, en función del potencial aplicado mediante un registrador X-Y.

El diagrama completo del circuito básico de un potencióstato es el que se muestra en la Fig. 4.5, donde los componentes del rectángulo punteado se emplean para la compensación de retroalimentación positiva de la caída de potencial debido a la resistencia de la solución; C , C_1 , y C_f se usan para estabilizar la respuesta de frecuencia; el amplificador 1 es el amplificador operacional, el amplificador 2 es el seguidor de voltaje y el seguidor de corriente.

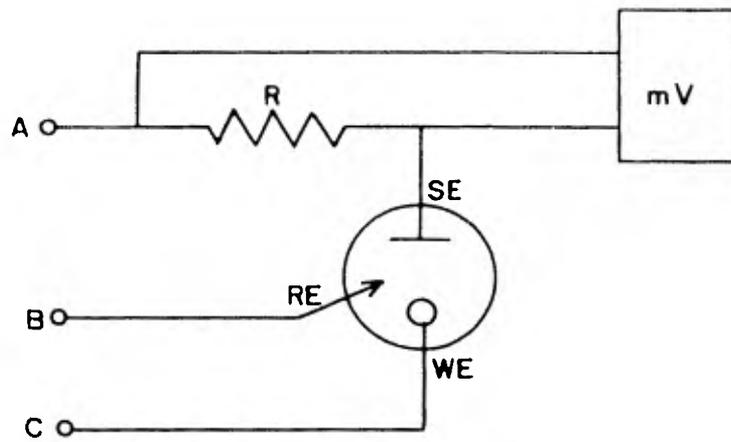


Figura 4.4 Montaje potenciostático.

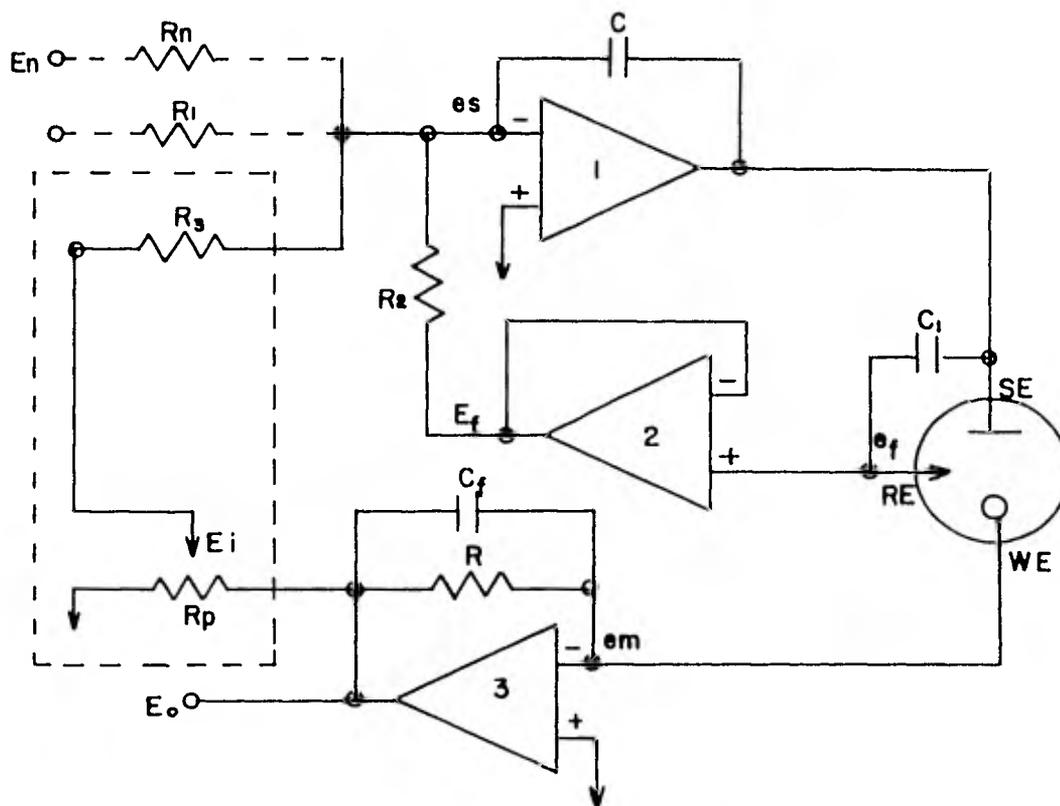


Figura 4.5.- Diagrama del circuito básico de un Potenciostato.

CAPITULO V
TECNICA EXPERIMENTAL

NOTA: EN ESTE CAPITULO SOLO SE INDICA LA TECNICA SEGUIDA DURANTE LA EXPERIMENTACION SIN APARECER NINGUN RE SULTADO OBTENIDO, YA QUE ESTOS SE DAN EN EL CAPITULO SIGUIENTE JUNTO CON SU DISCUSION, POR LO QUE CA DA UNA DE LAS SECCIONES DE ESTOS DOS CAPITULOS SON CORRESPONDIENTES.

5.1 PREPARACION DEL MATERIAL DE TRABAJO.- Como inicio del trabajo experimental se preparó el material de trabajo.

5.1.1 CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE REFERENCIA.- Se construyeron como electrodos de referencia dos electrodos de calomel saturado (SCE), los cuales fueron más tarde empleados para la realización de todas las pruebas electroquímicas.

a) Técnica I (55).- Para construir el electrodo de un tamaño adecuado se tomaron las medidas de un electrodo de calomel Beckman comercial diseñándose un electrodo de dimensiones semejantes, el cual posteriormente se construyó en el taller de vidrio de la Facultad de Química (Fig. 5.1a).

La pastilla de cerámica que aparece soldada en la parte inferior del tubo externo, es la que sirve para hacer el contacto iónico entre el electrodo de referencia y la solución de trabajo. Se obtiene de una resistencia de cerámica cualquiera, a la que se ha quitado la recubierta plástica, los casquillos metálicos laterales y una capa final de carbón, - la cual se lija, quedando así una pequeña pastilla de cerámica de color blanco.

Los alambres de Pt y Cu que aparecen soldados en el interior del otro tubo son los que posteriormente harán el contacto eléctrico del electrodo con el circuito.

El siguiente paso consiste en introducir en la parte inferior de este segundo tubo, una pequeña cantidad de Mercurio metálico, una mezcla de Hg metálico con Cloruro de Mercurio- Hg_2Cl_2 (calomel) en polvo, un poco de una solución de cloruro de Potasio KCl sobresaturada y por último se coloca una tapa hecha con un filtro de cigarro cualquiera comprimido (Fig. 5. 1b). La mezcla de Hg- Hg_2Cl_2 se prepara con un mortero en el que se coloca el Hg metálico y se va añadiendo el Hg_2Cl_2 , que es un polvo blanco, hasta hacer desaparecer el Hg metálico y obtener una pasta homogénea de color gris.

Por último se coloca y fija el tubo angosto dentro del otro, al que anteriormente se introduce una solución ligeramente sobresaturada de KCl con lo cual el electrodo queda listo para su operación (Fig. 5.1c).

b) Técnica II (52).- La pieza mostrada en la figura 5. 2a se mandó construir al taller de vidrio. En el brazo de ésta se introduce una solución concentrada de agar-agar y KCl- (10:1 en masa) en caliente, dejándose enfriar hasta que solidifique.

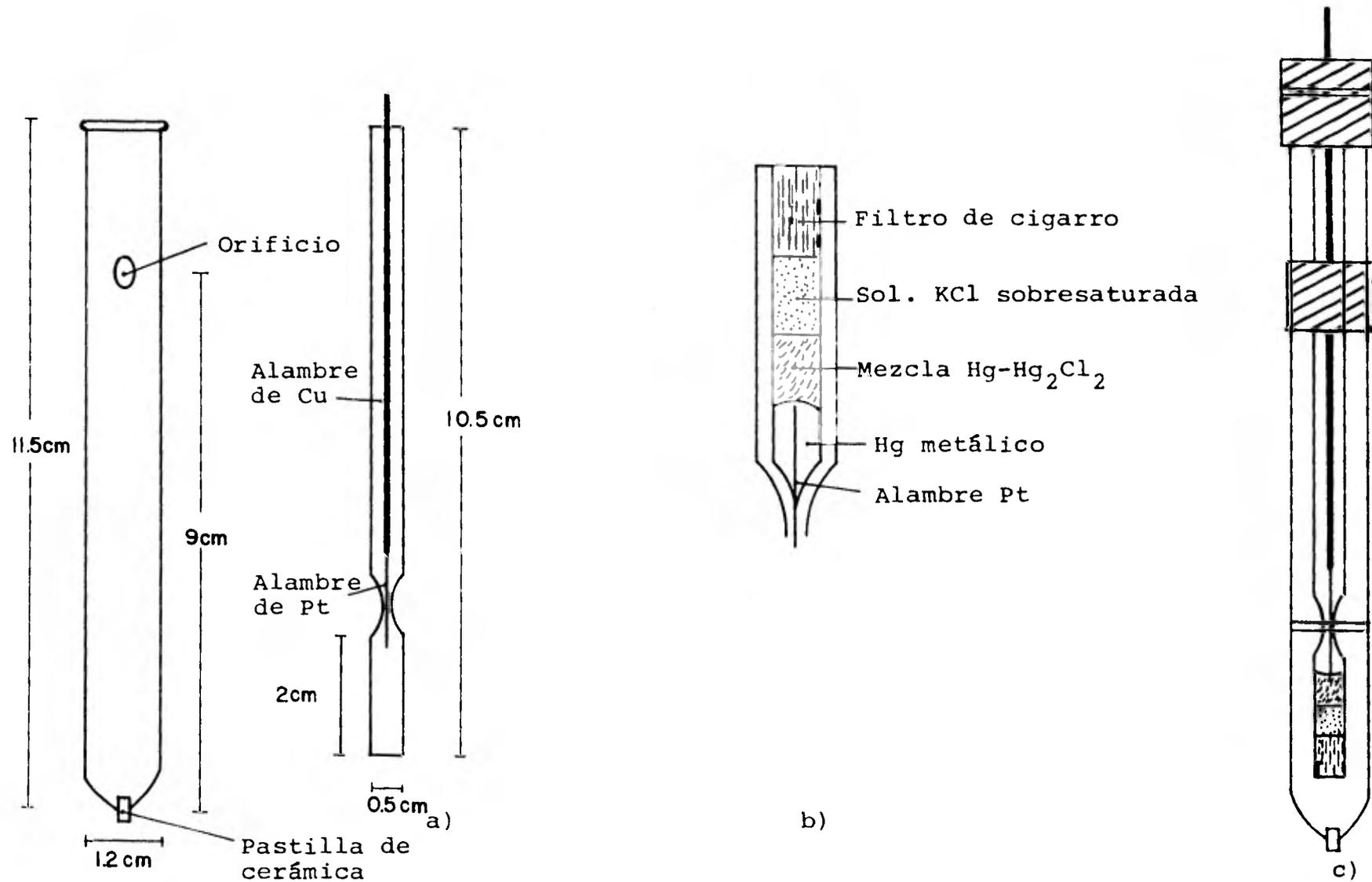


Figura 5.1.- Construcción de un electrodo de referencia de Calomel Saturado (Técnica I).

Posteriormente se introduce en el cuerpo del electrodo una pequeña cantidad de Hg metálico de tal manera que cubra por completo el alambre de Pt soldado al vidrio, se añade un poco de mezcla Hg-Hg₂Cl₂ y solución saturada de KCl, se tapa el orificio superior y el electrodo queda en condiciones de operación (Fig. 5.2b).

5.1.2 PREPARACION DE LA CELDA DE TRABAJO.- Debido a que la celda en la que se realizaron las experiencias fotoelectroquímicas se encontraba incompleta, fue necesario mandar construir un compartimento adicional el cual más tarde fue adherido a la celda con resina de silicón (Fig. 5.3).

5.2 EXPERIENCIAS PRELIMINARES.

5.2.1 CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE ZnO POLICRISTALINO.- Para la construcción de los electrodos de trabajo se emplearon tres muestras diferentes de polvos de ZnO que presentaban distintas propiedades magnéticas (56):

a) ZnO "Baker Analyzed" Reactivo Analítico (4358) Diamagnético.

b) ZnO TF, Clase Sello Rojo. General Products Co. S.A. Diamagnético.

c) ZnO tipo activo, Clase Normal. General Products Co. S.A. Paramagnético.

Los electrodos se construyeron a partir de pastillas -

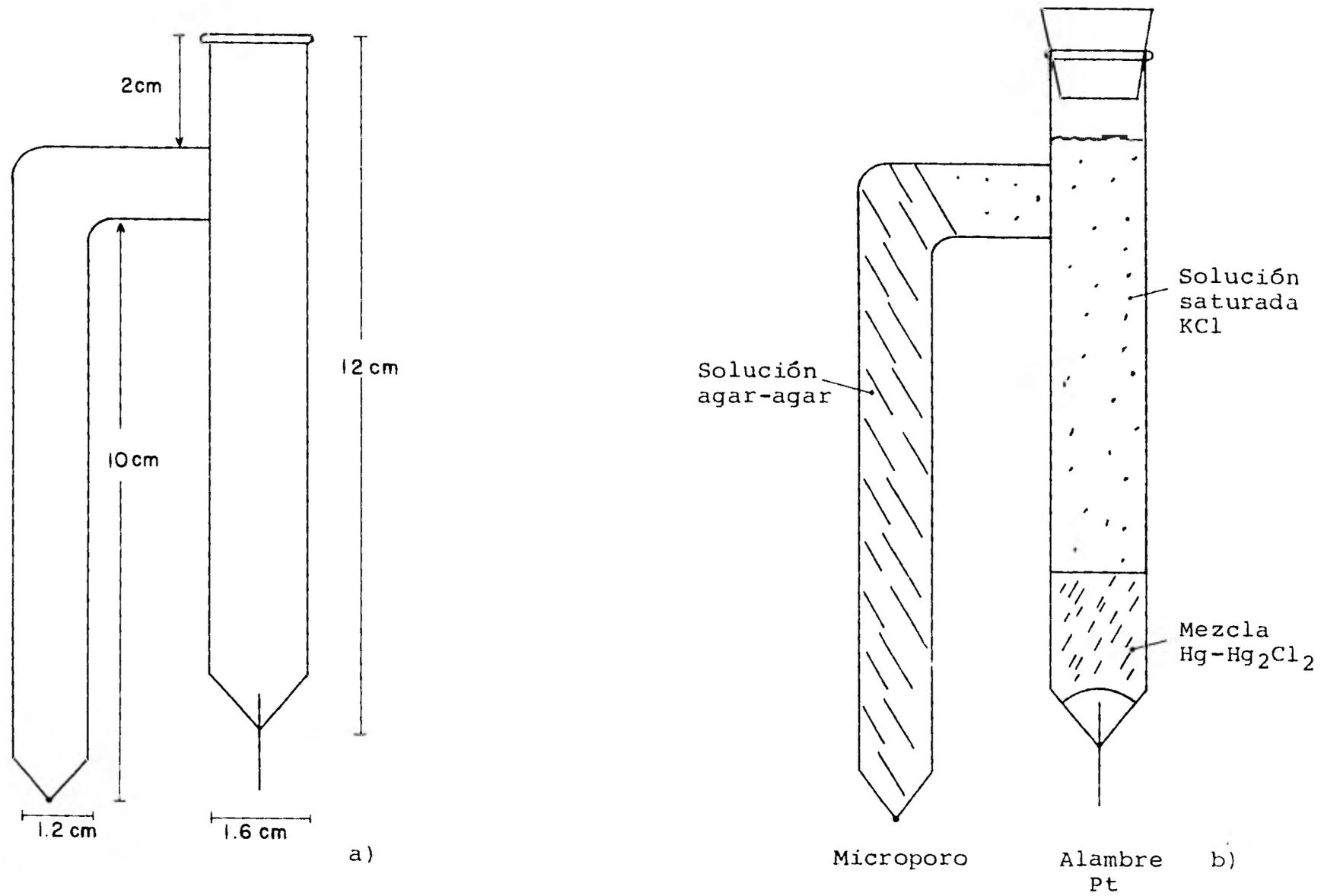


Figura 5.2.- Construcción de un electrodo de referencia de Calomel Saturado (Técnica II)

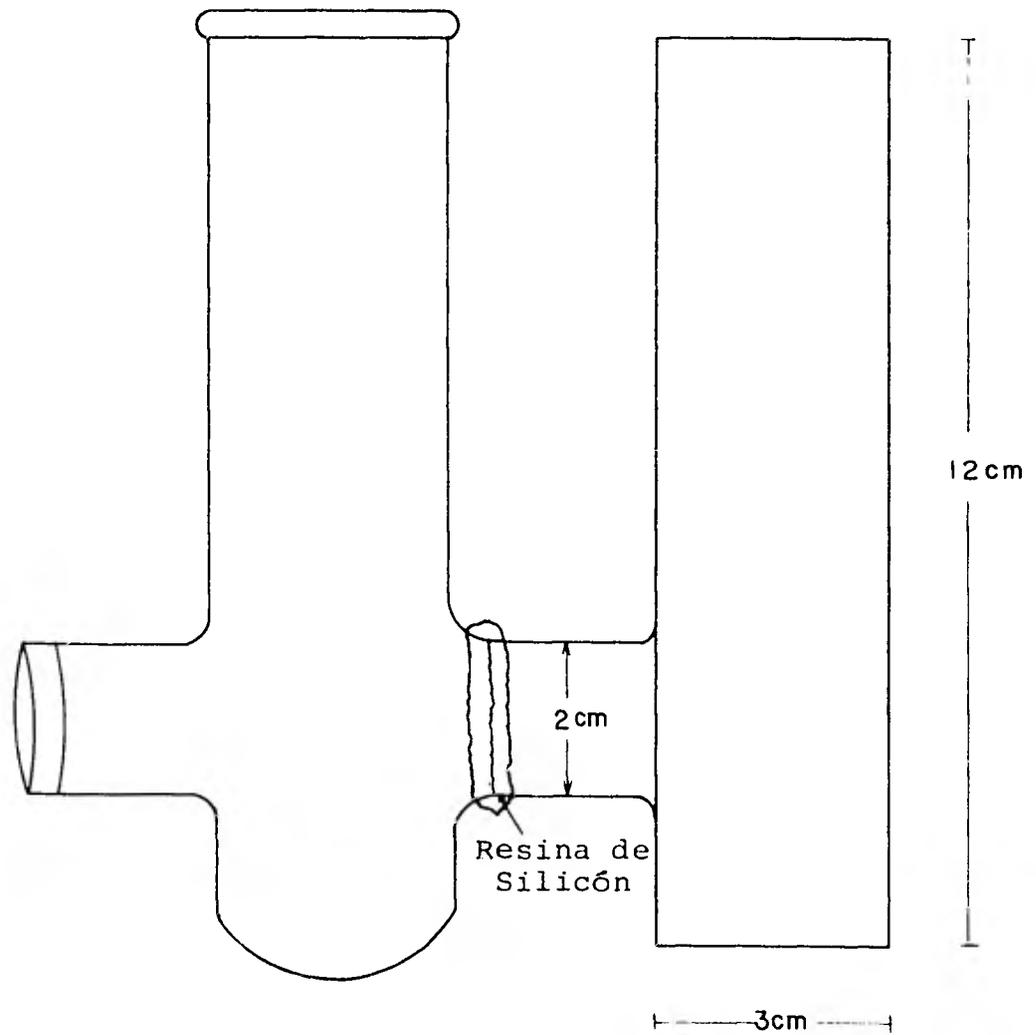


Figura 5.3.- Celda de Trabajo.

de ZnO de la siguiente manera:

a) PRENSADO.- Empleando un molde metálico y una prensa hidráulica, el polvo de ZnO se comprime con una presión aproximada de 100 Kg/cm^2 para obtener una serie de pastillas de aproximadamente 1 cm. de diámetro, las cuales por ser muy -- frágiles hicieron necesaria su sinterización.

b) SINTERIZADO.- Para llevar a cabo el sinterizado se dividieron las pastillas en dos grupos colocando pastillas - de las tres muestras de ZnO en cada uno de ellos. El tiempo de sinterizado para ambos grupos fue de 1 hora y la temperatura fue de 700°c para uno y 1050°c para el otro, obteniéndose con esto un grado de sinterización del 69% y del 96% respectivamente (33).

c) CONTACTO OHMICO.- Para lograr el contacto óhmico se coloca sobre una de las caras de la pastilla una pequeña cantidad de pasta de oro con la que la pastilla se adhiere a -- una laminilla de oro. Para secar completamente la pasta de oro y lograr una mejor adhesión, la pastilla se introduce a la mufla por unos minutos a unos $60-80^\circ\text{c}$.

d) RECUBRIMIENTO.- Con el objeto de que sea sólo una - de las caras de la pastilla la que entre en contacto con la solución de trabajo y para proteger a la misma, la cara en

la que se encuentra el contacto óhmico y los bordes de la pagtilla son recubiertos con resina de silicón, con lo que una vez seca ésta, el electrodo queda en condiciones de trabajo.

Estos electrodos son facilmente intercambiables para poder hacer pruebas con los diferentes tipos de electrodos obtenidos.

Al quedar seleccionado uno de ellos, se sella el cuerpo de éste a un tubo de vidrio usando nuevamente resina de silicón, obteniéndose un electrodo definitivo de más fácil manejo. (Fig. 5.4).

5.2.2 VOLTAMETRIAS DEL SISTEMA FERRO-FERRI CIANURO DE POTASIO.- Para la realización de las primeras voltametrías cíclicas se seleccionó como solución de trabajo el par redox de ferro-ferri cianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$) con una solución soporte de 1M de sulfato de sodio (Na_2SO_4). La selección de este sistema fue en base a su reversibilidad y fácil reproducibilidad (25) y con él se efectuaron las pruebas preliminares para empezar a observar el comportamiento electroquímico del ZnO policristalino.

a) Usando Platino como WE.- Con objeto de tener una referencia, las primeras voltametrías cíclicas se efectuaron usando como WE un electrodo de Platino, como SE también Plati-

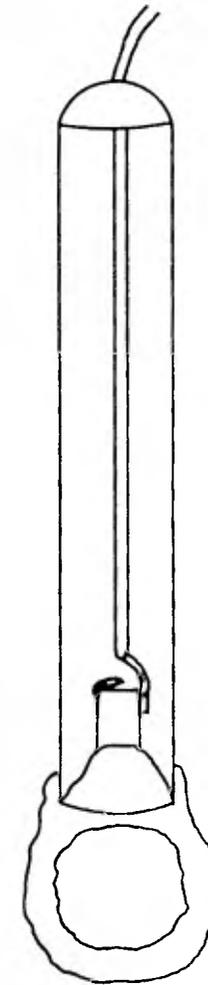
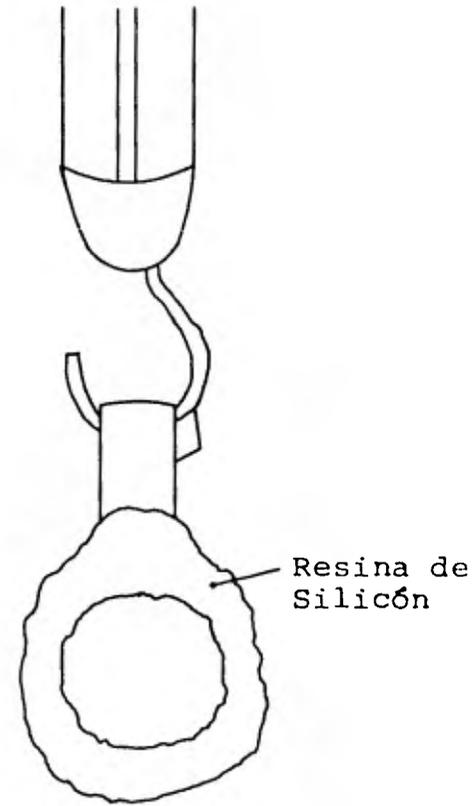
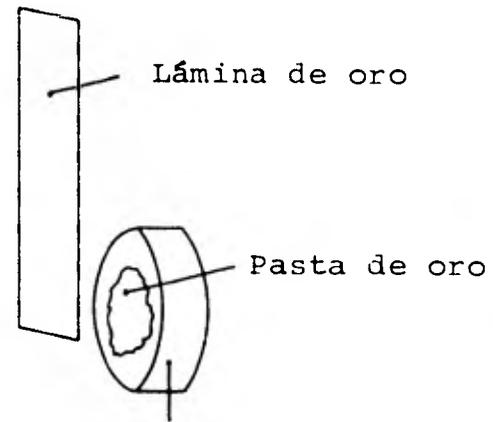


Figura 5.4.- Construcción de Electroodos de ZnO Policristalino.

no y como RE un electrodo de Calomel Saturado (SCE). La solución de trabajo: 50 mM $K_3Fe(CN)_6$ con solución soporte 1 M Na_2SO_4 . Velocidad de barrido de potencial: 16 mV/seg.

b) Usando ZnO como WE.- Dado que las primeras voltametrías eran en realidad de observación, para su realización se emplearon electrodos de ZnO contruidos con pastillas que ya existían en el laboratorio, las cuales tenían un recubrimiento muy irregular de pasta de oro en la superficie de contacto con la solución.

Las voltametrías se hicieron con tres diferentes soluciones de trabajo: 50 mM $K_3Fe(CN)_6$, una mezcla de 25 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 25 mM $K_4Fe(CN)_6$ y 50 mM $K_4Fe(CN)_6$; en todos los casos la solución soporte fue 1 M Na_2SO_4 . Con Pt como SE y el RE fue SCE la velocidad de barrido fue de 24 mV/seg en los tres casos.

Para observar el efecto difusional se hicieron también experiencias con agitación.

La celda de trabajo utilizada en estas pruebas y en general en todas las experiencias en que no se empleó iluminación, consistió en un vaso de precipitado de 150 ml. con un tapón de hule con tres perforaciones para introducir los electrodos - - (Fig. 5.5)

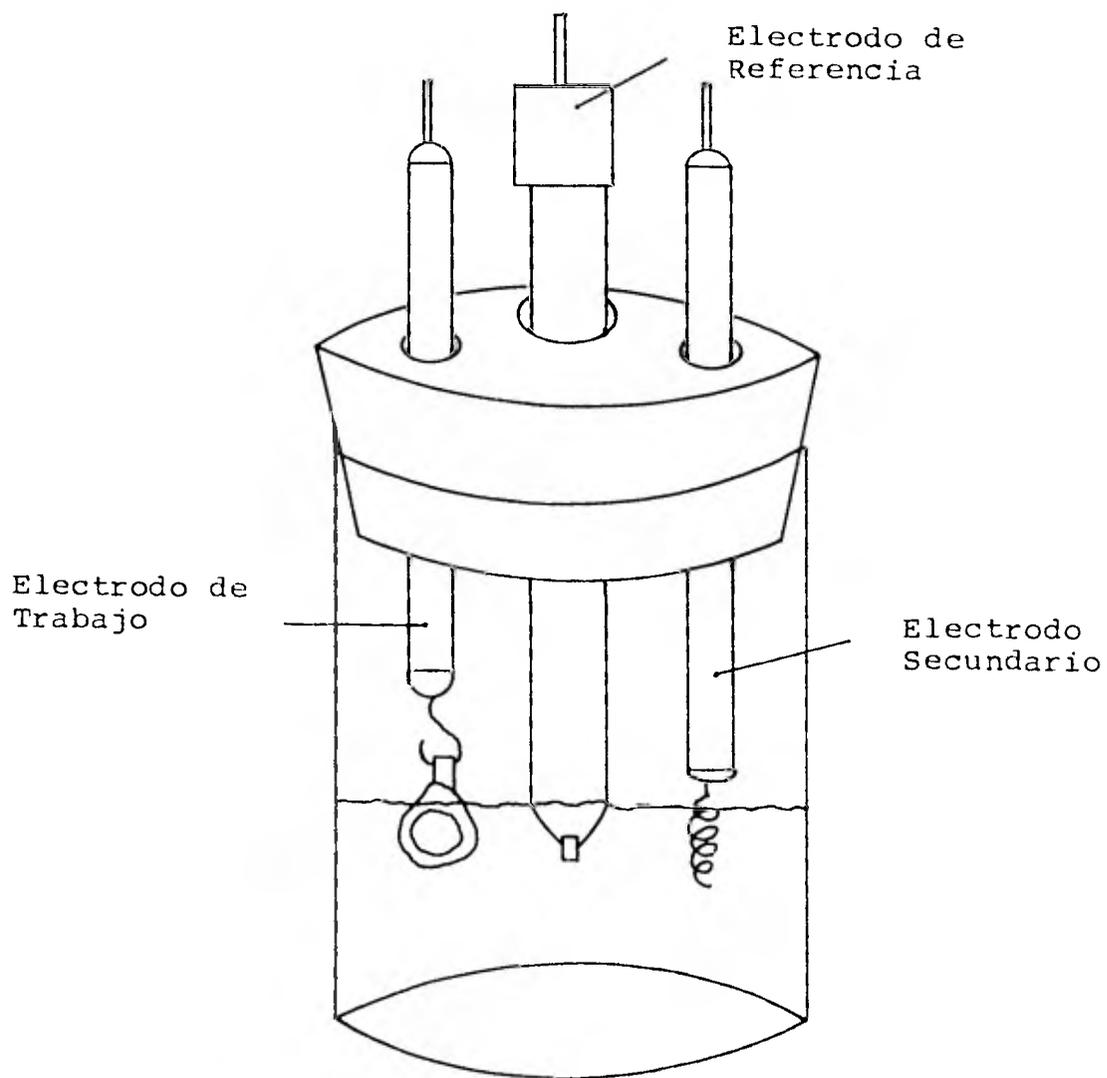


Figura 5.5.- Celda de trabajo.

5.2.3 PREPARACION DEL COLORANTE (Ftalocianina de Cobre)

Debido a que en el presente trabajo se emplea la ftalocianina de cobre (CuFt) como colorante sensibilizador del ZnO, se hizo necesario hacerle algunas pruebas y trabajar con él para prepararlo y dejarlo en condiciones de operación.

a) Pruebas de solubilidad del colorante en polvo.- La ftalocianina de cobre es un polvo muy fino de color azul sumamente insoluble. En H_2SO_4 concentrado llega a solubilizarse, pero en agua es insoluble por completo.

Se efectuaron algunas pruebas con el fin de ver si era posible depositarlo sobre alguna superficie de la siguiente manera:

-Se coloca sobre una placa de Zinc una pequeña cantidad de solución CuFt en H_2SO_4 concentrado, se le añade un poco de agua y se calienta.

-Sobre la misma placa de Zinc se coloca otra pequeña cantidad de la solución antes mencionada pero esta vez se agrega una solución de NaOH y se calienta de nuevo.

b) Síntesis para obtener el colorante sulfonado.- Con el objeto de obtener un colorante soluble en agua se recurrió a la literatura para buscar alguna síntesis que hiciera posible la sulfonación de la ftalocianina de cobre. Algunos auto

res (11.12.43) reportan la obtención de la ftalocianina sulfonada, llegando incluso a tetrasulfonar utilizando H_2SO_4 . La síntesis elegida fue la propuesta por Stanescu et. al. (43) en la que a partir de la ftalocianina de cobre y empleando oleum (H_2SO_4 fumante) al 20% se obtiene el colorante con un promedio de 1.9 grupos sulfónicos por molécula.

La síntesis se aplicó de la siguiente manera:

(Debido a la baja densidad de la ftalocianina de cobre, se emplearon cantidades muy pequeñas de reactivo, por lo que no -- fue posible mantener la relación exacta de las cantidades que se reportan. Las cantidades de reactivo que aparecen entre -- paréntesis son las que teóricamente corresponderán a la cantidad de ftalocianina que se utilizó).

- 0.094 gr. de ftalocianina de cobre se van añadiendo lentamente a 0.5 ml. (0.67 gr: 0.367 ml.) de oleum al 20% manteniendo la temperatura por debajo de los 40° c mediante un baño de hielo.
- Se agita durante 30 min. con un agitador de vidrio.
- Se calienta la mezcla durante 3 hr. 45 min. manteniendo la temperatura en 75°c, para lo cual se empleó un baño maría.
- Para su enfriamiento, la masa se vierte sobre aproximadamente 2.00 gr. de hielo y 2.00 gr. de agua (1.96 gr. de -- hielo y 2.04 de agua). Los residuos de la mezcla que --

quedan en el tubo en el que se llevó a cabo esta primera parte de la experiencia, se disuelven con agua destilada obteniéndose así una primera solución acuosa (I) de color azul verdoso y de pH ácido.

- Se agita ligeramente y se deja reposar unos 10 min. para luego filtrar la solución usando un papel filtro. Nuevamente los residuos que quedan en el recipiente del cual se vertió la solución para su filtrado se disuelven con agua destilada y adicionando una pequeña cantidad de solución 1 M NaOH se lleva esta solución a un pH neutro conservándose el color azul verdoso de la misma (II).
- Sobre el mismo papel filtro se adiciona gota a gota una solu--ción diluida de Na OH hasta ajustar el pH a 7.5-8.
- La pasta obtenida se seca en la mufla a 80°C.
- Del producto sólido se separa una pequeña parte (IV) y el resto se disuelve en una solución diluida de NaOH, obteniéndose - una solución muy concentrada de un color azul muy intenso y de pH básico (III).

c) Pruebas de solubilidad con el colorante sulfonado.- Con el fin de observar la solubilidad . del colorante sulfonado obtenido en diferentes soluciones electrolíticas que posteriormente - pudieron usarse como soluciones soporte en experiencias electroquí micas, se diluyeron pequeñas cantidades de solución de colorante-

en las siguientes soluciones acuosas:

- 1) 1M Na_2SO_4
- 2) 0.1M NaOH
- 3) 0.05M H_2SO_4
- 4) 0.1M KCl

haciéndose observaciones a las 3, 24 y 168 horas.

d) Pruebas electroquímicas empleando la solución del colorante sulfonado.- Tratando de observar el efecto que pudieran tener la adición de solución ftalocianina sulfonada a la solución de trabajo de una celda electroquímica, se realizaron voltimetrías empleando como WE y SE electrodos de Pt, como RE el SCE y con soluciones tanto de agua destilada como 1M Na_2SO_4 a las que en el transcurso de los barridos se les adicionaron pequeñas cantidades de solución concentrada de colorante. La velocidad a la que se efectuaron los barridos fue de 12 mV/seg.

5.2.4 SELECCION DEL ELECTRODO Y LA SOLUCION DE TRABAJO.-- Como parte última de las experiencias preliminares se llevó a cabo la selección del electrodo de ZnO y la solución electrolítica más apropiados para efectuar con estos el trabajo posterior.

a) Solución electrolítica.- La selección de la solución más apropiada para las posteriores investigaciones se basó --- por una parte en los criterios de solubilidad determinados -- con anterioridad (ver sección 5.2.3c).

Asimismo se hicieron voltametrías con cada una de las so-
luciones empleando, en un principio, un WE de Pt y después el
electrodo de ZnO que mejores resultados había dado en las pri-
meras experiencias (ver sección 6.2.2b). El SE fue siempre Pt
así como el RE fue SCE. La velocidad de barrido fue 24 mV/--
seg.

b) El electrodo.- Los primeros electrodos que se cons--
truyeron a partir de las tres muestras de polvo de ZnO, se -
prensaron y sinterizaron en condiciones determinadas empírica-
mente por lo que se probaron únicamente con la solución de 25
mM $K_3Fe(CN)_6$ + 25 mM $K_4Fe(CN)_6$ con solución soporte 1 M Na_2SO_4
y con una velocidad de barrido de 25 mV/seg. Debido a que es-
tos electrodos resultaron muy inestables (ver sección 6.2.4b)
fueron desechados.

Posteriormente, ya con los electrodos construidos también
de las tres distintas muestras de polvo, pero ya con el pren-
sado y la sinterización controlados (ver sección 5.2.1a y b),
se realizaron las pruebas de selección.

Se tenían 6 tipos de electrodos:

- 1) Muestra ZnO A con un grado de sinterizado del 69%
- 2) " " " " " " " " " 96%
- 3) " " " " " " " " " " y
recubierto con una película de pasta de Au.
- 4) Muestra ZnO B con un grado de sinterizado del 69%
- 5) " " " " " " " " " 96%
- 6) " ZnO C " " " " " " 69%

Con cada uno de estos tipos de electrodos como WE y empleando como solución electrolítica 0.1 M KCl (ver sección 6.2.4a) se hicieron barridos tanto en oscuro como con luz. El SE y el RE siguen siendo Pt y SCE respectivamente y la velocidad de barrido de 24 mv/seg. Para estas experiencias en que ya se empezó a emplear la iluminación del WE mediante una lámpara de xenón (ver sección 5.4) y durante el trabajo posterior se utilizó una celda con una ventana de cuarzo para facilitar el paso del haz luminoso (Fig. 5.6).

Posteriormente el electrodo tipo 2 (ver sección 6.2.4b) se probó con una solución de trabajo de 25 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 25 mM $K_4Fe(CN)_6$ en 1 M Na_2SO_4 como soporte y con una velocidad de barrido de 24 mV/seg.

5.3 FOTOELECTROQUIMICA DEL ZnO POLICRISTALINO, SENSIBILIZA-

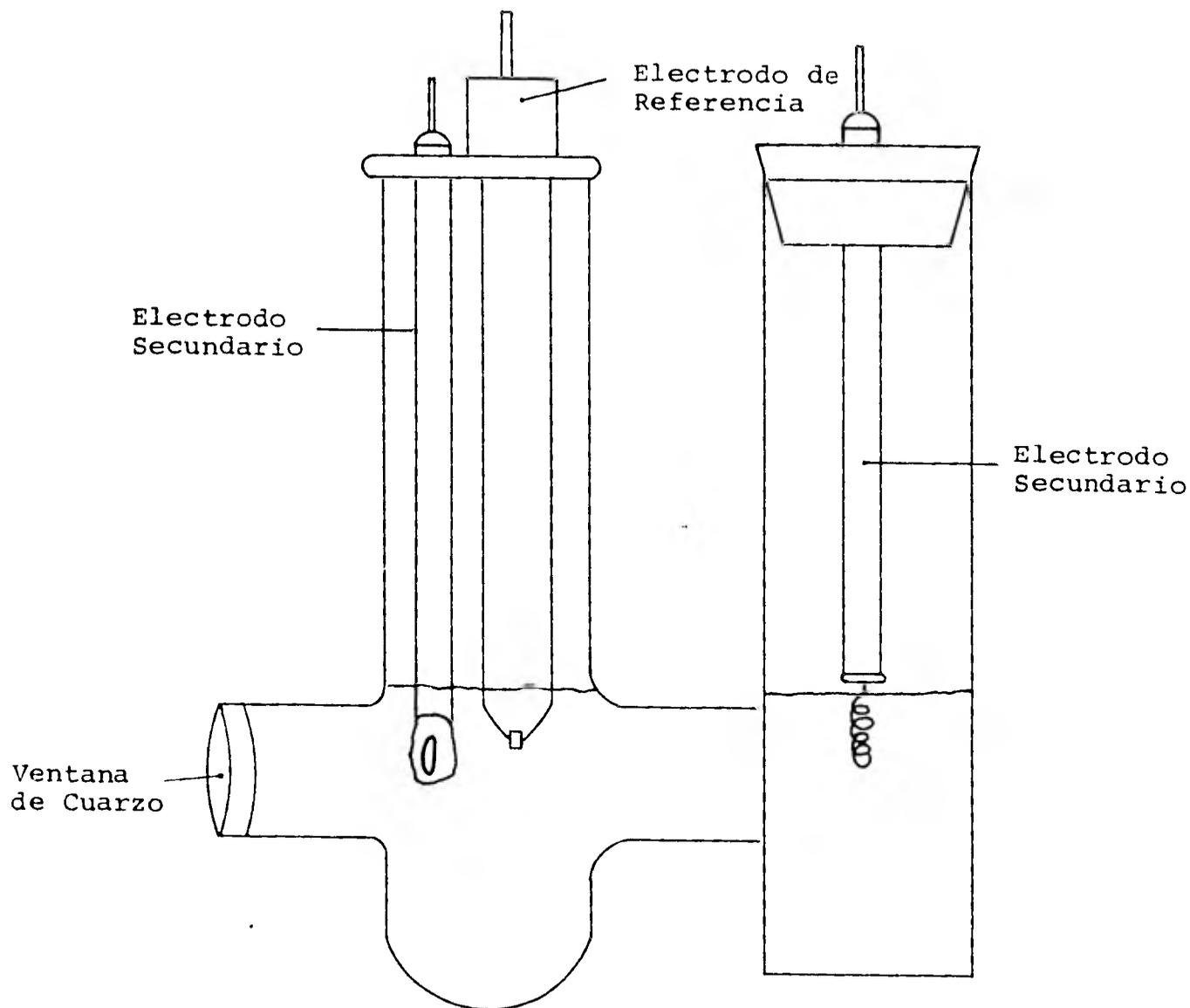


Figura 5.6.- Celda de trabajo para experiencias con iluminación.

CION POR COLORANTE.- Una vez concluidas las experiencias preliminares con la selección de un electrodo y una solución de trabajo, la cual se utilizó sin el par redox, esto es, con únicamente electrolito soporte; se procedió a llevar a cabo la última parte del trabajo experimental y que puede considerarse como la más importante.

5.3.1 RESPUESTA A LA LUZ DEL ZnO.- Utilizando como WE al electrodo de ZnO tipo 2 y como solución de trabajo 0.1 M - KCl, siendo el Pt y RE el SCE, se efectuaron las pruebas de la respuesta que presenta el ZnO policristalino a la luz (los electrodos y la solución utilizados a partir de estas experiencias fueron siempre los mismos, por lo cual no se volverán a especificar).

Se hicieron barridos tanto en oscuro como bajo iluminación, siendo ésta continua en algunos casos y en otros intermitente con el fin de observar la velocidad de respuesta de la fotocorriente a la iluminación. Para obtener la interferencia de la luz, simplemente se bloqueó con un objeto opaco el haz luminoso a intervalos regulares. La velocidad de barrido fue 24 mV/seg.

5.3.2 SENSIBILIZACION DEL ELECTRODO DE ZnO CON COLORANTE SULFONADO.- Con la ftalocianina de cobre ya sulfonada fue

posible preparar soluciones acuosas con las que se llevó a cabo la sensibilización de los electrodos de ZnO de dos diferentes maneras:

a) CON EL COLORANTE EN LA SOLUCION DE TRABAJO.- Inicialmente se hicieron barridos tanto en oscuro como bajo iluminación continua e intermitente con la solución de 0.1 M KCl sola para posteriormente adicionar 1 ml. de solución concentrada de colorante a ésta. Se agita la solución para homogenizarla y se extrae 1 ml. de la misma con el fin de mantener constante el nivel del líquido de la celda; luego se efectúa un nuevo barrido repitiéndose esta misma operación en varias ocasiones con objeto de observar el efecto del colorante.

b) CON EL COLORANTE ADSORBIDO EN EL ELECTRODO.- El electrodo de ZnO se sumerge durante media hora en una solución concentrada de colorante con el fin de que ésta se adsorba en el electrodo. El electrodo se lava con agua destilada para después efectuarle el barrido de potencial, primero en oscuro y luego bajo iluminación.

Posteriormente, el electrodo vuelve a introducirse en la misma solución de colorante repitiéndose la operación.

Una vez hecho esto, el electrodo se deja durante 120 hr. - sumergido en agua destilada, después de lo cual vuelve a sumergirse en la solución de colorante y se repite la operación --

antes descrita.

c) ESTABILIDAD DE LA FOTOCORRIENTE.- Para observar el cambio que sufre la fotocorriente con respecto al tiempo a potencial constante, al finalizar los barridos tanto del electrodo sin sensibilizar como del electrodo con el colorante, se mantiene la iluminación, fijando el potencial en + 1.2 V-vs. SCE, se registra la variación de la fotocorriente durante un lapso de 30 min.

5.4 DESCRIPCION DEL EQUIPO Y PRUEBAS PRELIMINARES.- El equipo empleado para la realización del trabajo experimental consta principalmente de:

- Para hacer los barridos de potencial y la construcción de las gráficas Intensidad-Potencial (Voltametrías), se usó un Potenciostato Chemical Electronics 703 B con un programador de barrido lineal también Chemical Electronics así como un Registrador X-T Linseis LS4.
- En las experiencias con iluminación se utilizó un equipo compuesto por una lámpara de xenón Osram XBO 150W, un Portalámpara Oriel 6137SN330 y una Fuente de Poder Oriel 8500 SN 454.

Para comprobar el correcto funcionamiento del potenciostato, el Programador y el Registrador, se hicieron barridos de potencial en los que se utilizó una resistencia constante

y de valor conocido en lugar de la celda electroquímica.

En el caso del equipo de iluminación se efectuaron pruebas de arranque y operaciones de instalación y ajuste.

CAPITULO VI
DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 PREPARACION DEL MATERIAL DE TRABAJO.

6.1.1 CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE REFERENCIA.- Las pruebas efectuadas a los dos electrodos de referencia de calomel saturado contruidos dieron los resultados siguientes:

- La resistencia presentada por ambos electrodos en agua destilada fue de aproximadamente $10,000 \Omega$
- La diferencia de potencial con respecto a un electrodo de calomel Beckman fue nula con los dos electrodos.
- La diferencia de potencial entre ambos fue también cero.

A partir de estos resultados se pudo comprobar el buen funcionamiento de los dos electrodos y fue posible utilizarlos durante todo el trabajo.

6.2 EXPERIENCIAS PRELIMINARES

6.2.1 CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE ZnO POLICRISTALINO.---

a) PRENSADO.- La presión de $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ en el prensado se eligió después de haber probado con diferentes presiones. Por lo general, a presiones menores la pastilla no quedaba bien com-

primida y por tanto era demasiado frágil, mientras que a presiones mayores las pastillas quedaban resquebrajadas o bien llegaban incluso a quemarse en su superficie.

b) SINTERIZADO.- El grado de sinterizado es la relación - entre la densidad de la pastilla sinterizada y la densidad del monocristal. Depende de la temperatura y el tiempo de sinterizado, así como de la impureza que se puede añadir al polvo que se va a comprimir y sinterizar (33).

Trabajos que reportan el uso del ZnO policristalino sin la adición de impurezas (33.34.45.48), utilizan un sinterizado de 1 hr. y 1300°C con lo que se obtiene un grado de sinterización del 98% (33).

En el presente trabajo la mayor temperatura empleada para sinterizar fue de 1050°C debido a que la mufla que se utilizó - alcanzaba como máximo 1,100°C.

Las pastillas una vez sinterizadas sufren cambios fácilmente apreciables tanto en su tamaño como en su coloración. En la tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos.

Como puede observarse en la tabla, las pastillas sinterizadas a 1050°C sufren una reducción de su área durante el sinterizado isotérmico (24). Otra propiedad que se ha reportado como

dependiente del grado de sinterización es la resistividad al paso de la corriente eléctrica (44) tanto en el ZnO puro como con impurezas adicionales.

En este trabajo no se emplearon impurezas para la preparación de los electrodos, sin embargo diversos autores han reportado importantes cambios en las propiedades del ZnO al adicionar a éste pequeñas cantidades de óxidos de otros metales. Mejora su conductividad pues se forma un medio intragranular más continuo (39). La adición de óxido de aluminio en concentraciones de 0.5 a 2.0% mol en electrodos de ZnO (33), aumenta tanto la conductividad como la porosidad de éste, y al aumentar la segunda cambia también el grado de sinterización obteniéndose valores entre el 65 y el 75%.

Esta adición de impurezas junto con el sinterizado, llegan a afectar de tal manera las propiedades del ZnO que empleando H_3PO_4 y sinterizando a $1200^{\circ}C$ durante 50 hr. se ha reportado la obtención de pastillas translúcidas de ZnO (50) las cuales debido a esta propiedad posiblemente podrían utilizarse en fotoelectroquímica con algunas ventajas.

c) EL CONTACTO OHMICO.- El contacto óhmico se hizo empleando pasta de oro, obteniéndose un buen resultado, lo cual constituye una importante ventaja desde un punto de vista económico sobre los contactos óhmicos con Indio que repor

TABLA 6.1

MUESTRA ZnO	ANTES DEL SINTERIZADO		SINTERIZADO A 700°C (69%)		SINTERIZADO A 1050°C (96%)	
	DIAM.(CM.)	COLOR	DIAM.(CM.)	COLOR	DIAM.(CM.)	COLOR
A	1	blanca	1	blanca	0.8	crema
B	1	blanca	1	blanca	0.8	beige
C	1	crema	1	crema	- -	- - -

NOTA: En el caso de las pastillas de la muestra C, éstas no se pudieron sinterizar a 1050°C ya que quedaban adheridas a la loza sobre la que se colocaban para su sinterizado y al tratar de desprenderlas, la pastilla se rompía.

tan diversos autores (33.34.45.48) que trabajan con electrodos de ZnO policristalino. Los contactos de Indio se han utilizado también con muchos otros electrodos semiconductores policristalinos como: TiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , CdO , Cr_2O_3 , MnO_2 , BiO_3 y PbO (28). Sin embargo, con electrodos de $CdSe$, $CdTe$, TiO_2 , Fe_2O_3 y Cu_2O policristalinos se han reportado trabajos (26.27.37.40) en los que el contacto ohmico se hace con pasta de Ag.

d) RECUBRIMIENTO.- El recubrimiento del electrodo de trabajo utilizando resina de silicón para protegerlo es algo que se ha hecho de uso general en practicamente todos los trabajos de electroquímica con semiconductores policristalinos (26.28.33.34.36.37.40,45.48) debido a su bajo costo, fácil aplicación y buen resultado.

Además de la construcción de electrodos semiconductores policristalinos por el método de prensado-sinterizado que se emplea en este trabajo, existen otros como los empleados por Hardee y Bard (28) que obtienen los electrodos con los siguientes procedimientos: depositación química de vapor sobre laminillas de Pt (CVD) para TiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , CdO , Cr_2O_3 y MnO_2 , oxidación directa del metal (DOM) para Bi_2O_3 y PbO , y evaporación de una solución sobre un sustrato de Pt (SE) pintando dicho sustrato con soluciones de la sal para WO_3 , CuO , MnO , CdO , Cr_2O_3 y SrO .

Asimismo, además del uso de óxidos metálicos semiconductores como fotoelectrodos, se han reportado trabajos que emplearon recubrimientos de sulfatos semiconductores policristalinos como el CdS y el Bi_2S_3 formados anódicamente sobre sustratos metálicos en presencia de Na_2S (36), así como algunos trabajos preliminares con películas policristalinas de semiconductores orgánicos (46).

6.2.2 VOLTAMETRIAS DEL SISTEMA FERRO-FERRI CIANURO DE POTASIO.- a) Usando Pt como WE.- La voltametría obtenida al efectuar el barrido de potencial es la que se muestra en la Figura 6.1, en la que se puede observar que la separación entre los picos de las corrientes de oxidación y reducción es muy pequeña (aproximadamente 60 mV.), además de ser muy similares, por lo que se puede considerar que la reacción redox del par ferro-ferri cianuro de potasio es completamente reversible.

b) Usando ZnO como WE.- Después de varios intentos con malos resultados empleando distintos electrodos de ZnO construidos con pastillas ya existentes en el laboratorio, con uno de ellos, se lograron obtener las voltametrías mostradas en las figuras 6.2 y 6.3, donde ya se puede observar el efecto rectificador producido por el electrodo semiconductor tipo N, y por lo tanto, las corrientes de reducción tienen valores mayores a las de oxidación. Al cambiar la solución electrolítica en la celda, las corrientes de reducción van disminuyendo debido a

Electrodo de Platino

50 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M Na_2SO_4

$v = 16 \text{ mV/seg.}$

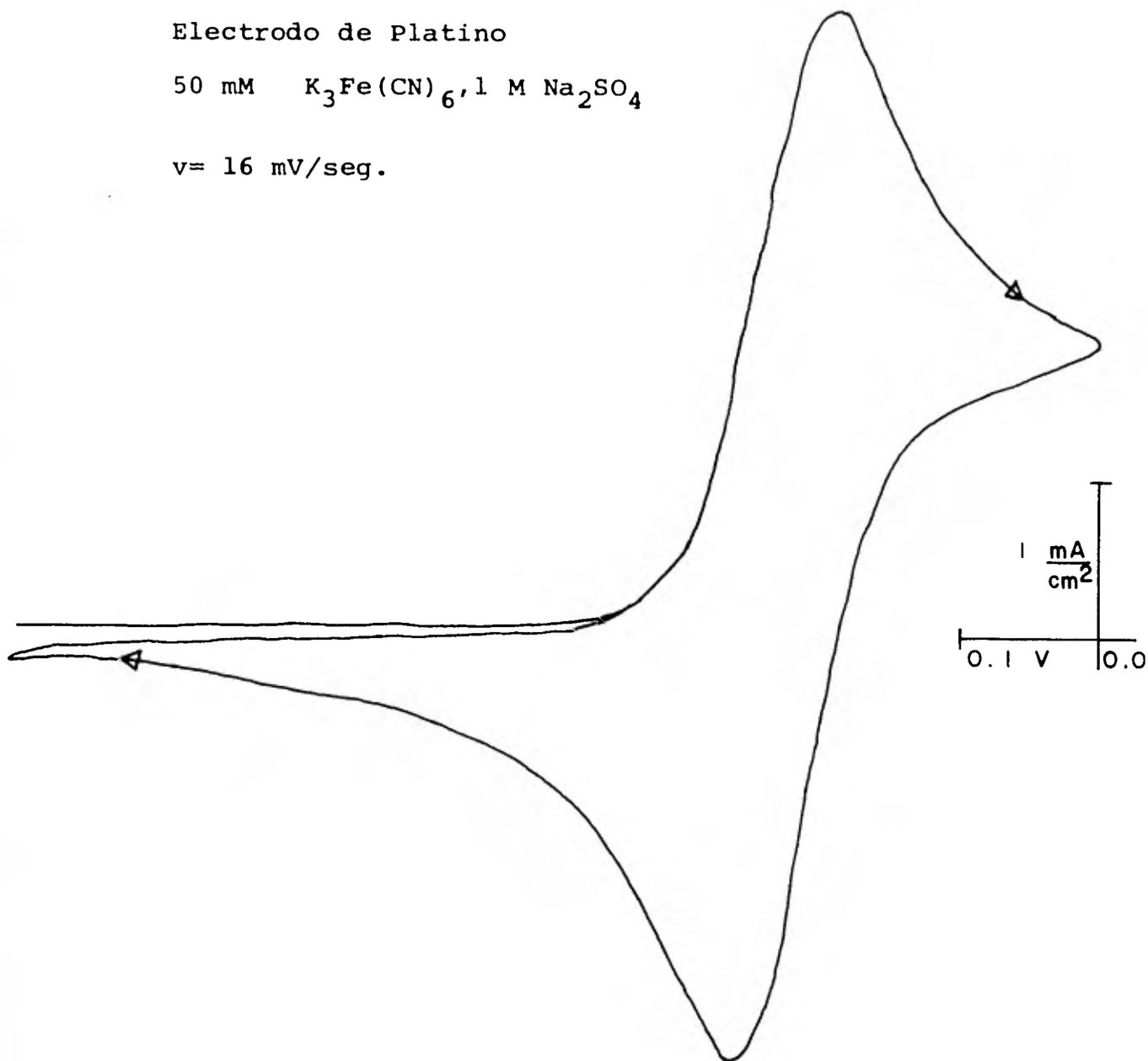


Figura 6.1

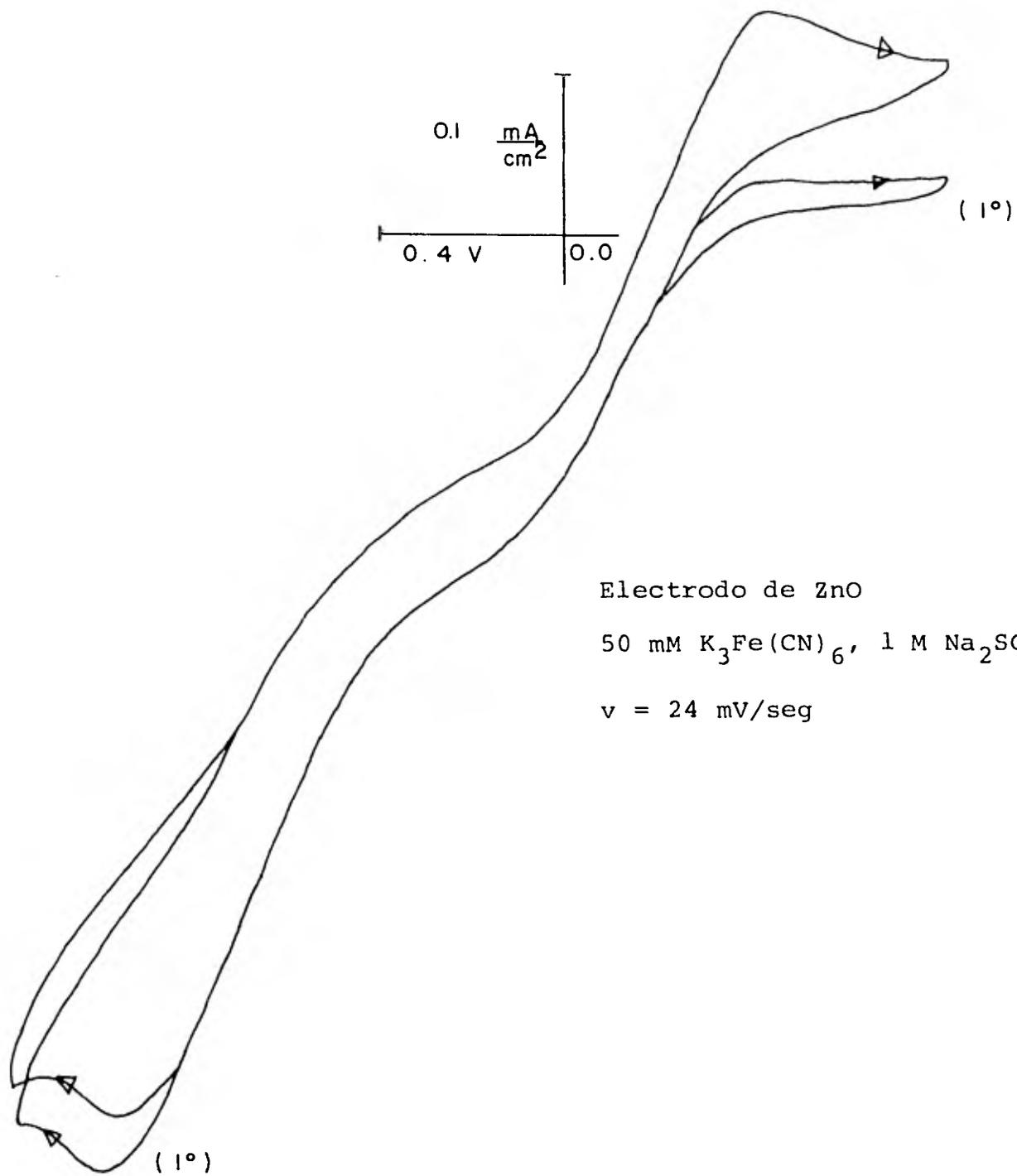


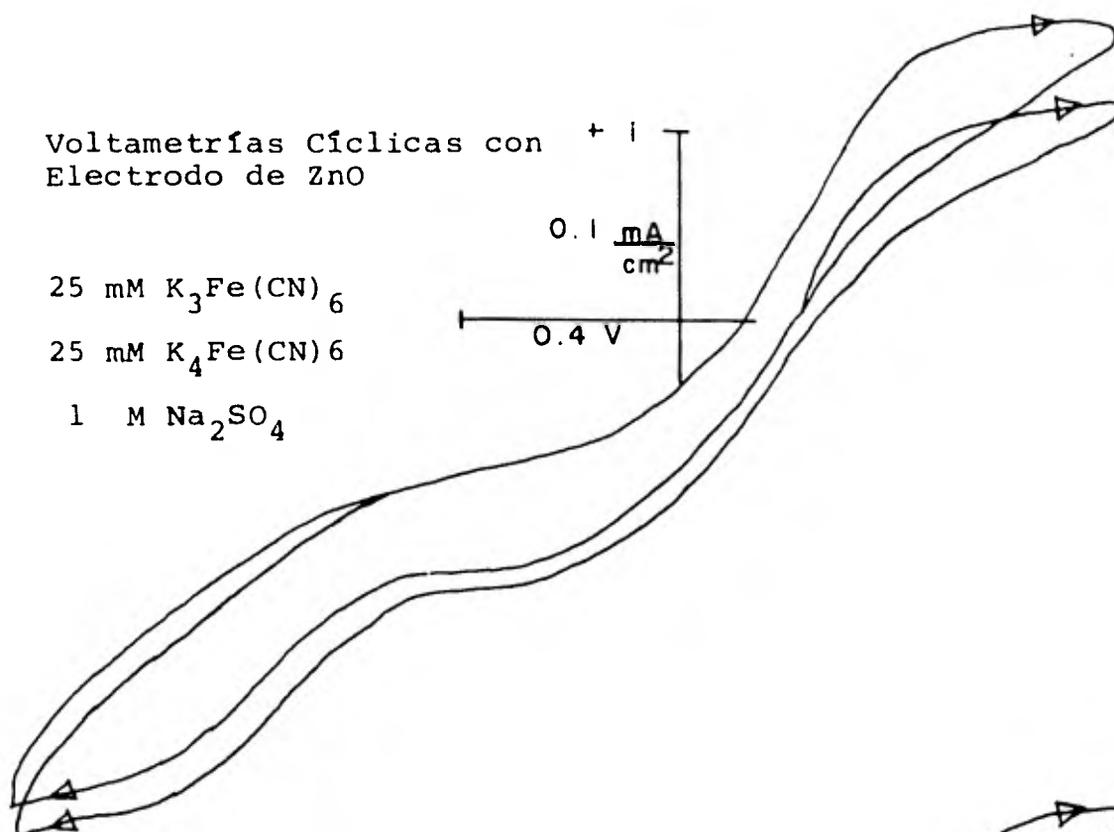
Figura 6.2

Voltametrías Cíclicas con
Electrodo de ZnO

25 mM $K_3Fe(CN)_6$

25 mM $K_4Fe(CN)_6$

1 M Na_2SO_4



50 mM $K_4Fe(CN)_6$

1 M Na_2SO_4

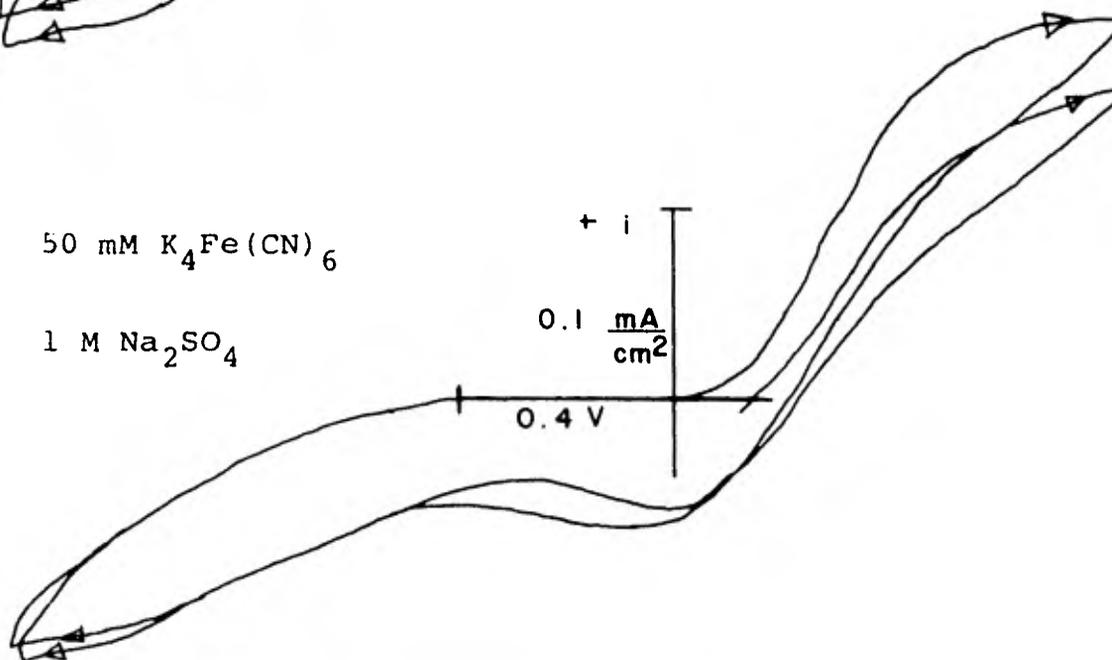


Figura 6.3

que la concentración de electrolito por reducir también disminuye mientras que la concentración de electrolito oxidable aumenta con lo que se van obteniendo mayores corrientes de oxidación.

Sin embargo, esta rectificación no es completa, pues aunque pequeñas, aún se observan corrientes de oxidación, lo cual seguramente se debe a imperfecciones del electrodo, las que en muestras posteriores se eliminaron, lográndose el efecto rectificador esperado (ver Fig. 6.17).

Para comprobar que los máximos y mínimos de las corrientes, tanto de reducción como de oxidación se deben a un efecto difusional, en las figuras 6.4 y 6.5 se muestran las mismas voltametrías anteriores comparadas con voltametrías en las que se aplica una agitación de la solución electrolítica, de lo que se puede concluir que existe un efecto difusional, pues dichos máximos y mínimos desaparecen.

La Figura 6.6 muestra dos voltametrías comparativas obtenidas una con Pt como WE y la otra con electrodo de ZnO en las que se aprecia la diferencia en las magnitudes de las corrientes obtenidas con electrodos metálicos y electrodos semiconductores, así como el desplazamiento de los picos.

6.2.3 PREPARACION DEL COLORANTE (FTALOCIANINA DE COBRE)

Electrodo de ZnO

50 mM $K_3Fe(CN)_6$, 1 M Na_2SO_4

$v = 24$ mV/seg.

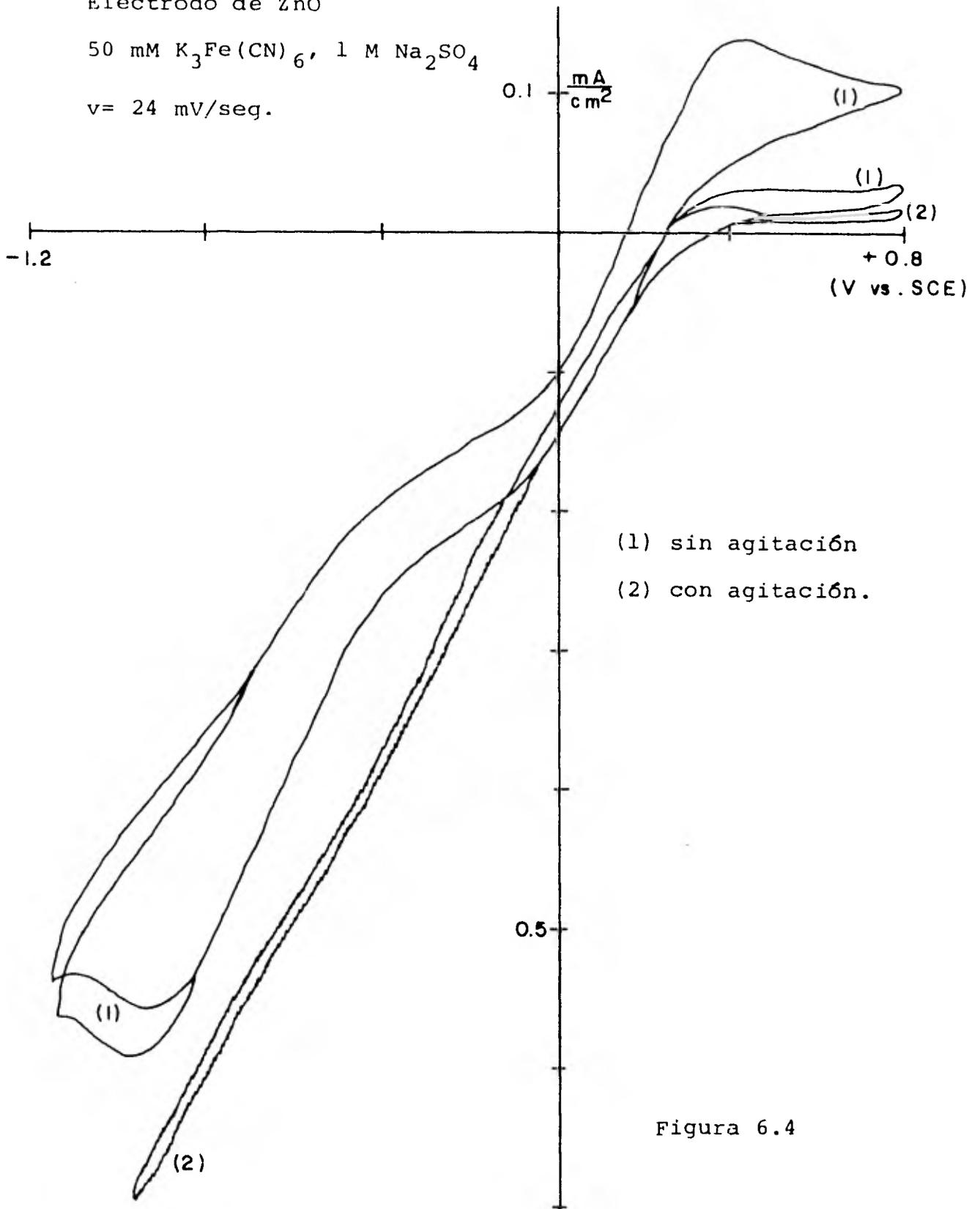
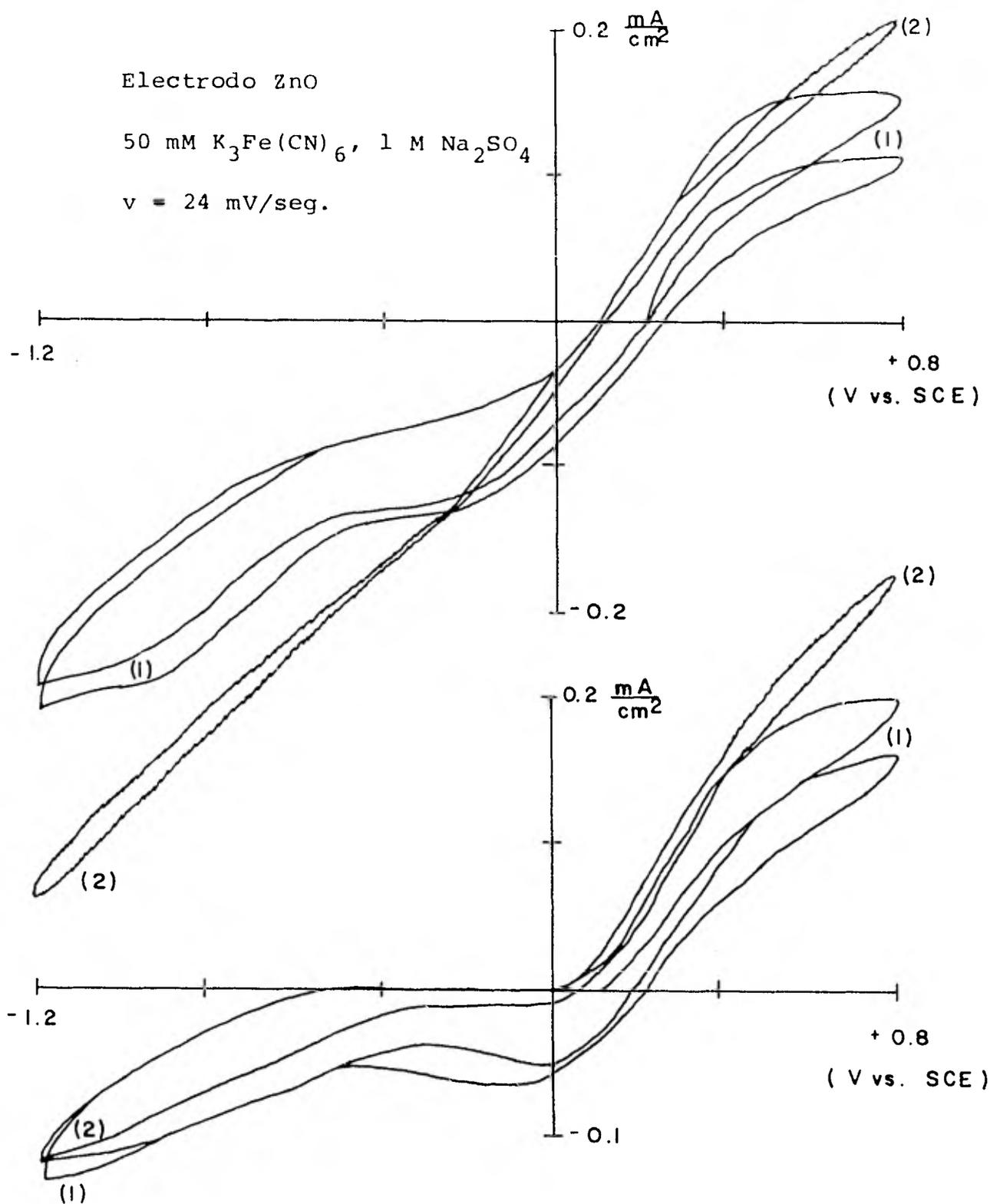


Figura 6.4



- (1) Sin agitación
 (2) Con agitación.

Figura 6.5

Voltametrías cíclicas para
diferentes electrodos

50 mM $K_3Fe(CN)_6$, 1 M Na_2SO_4

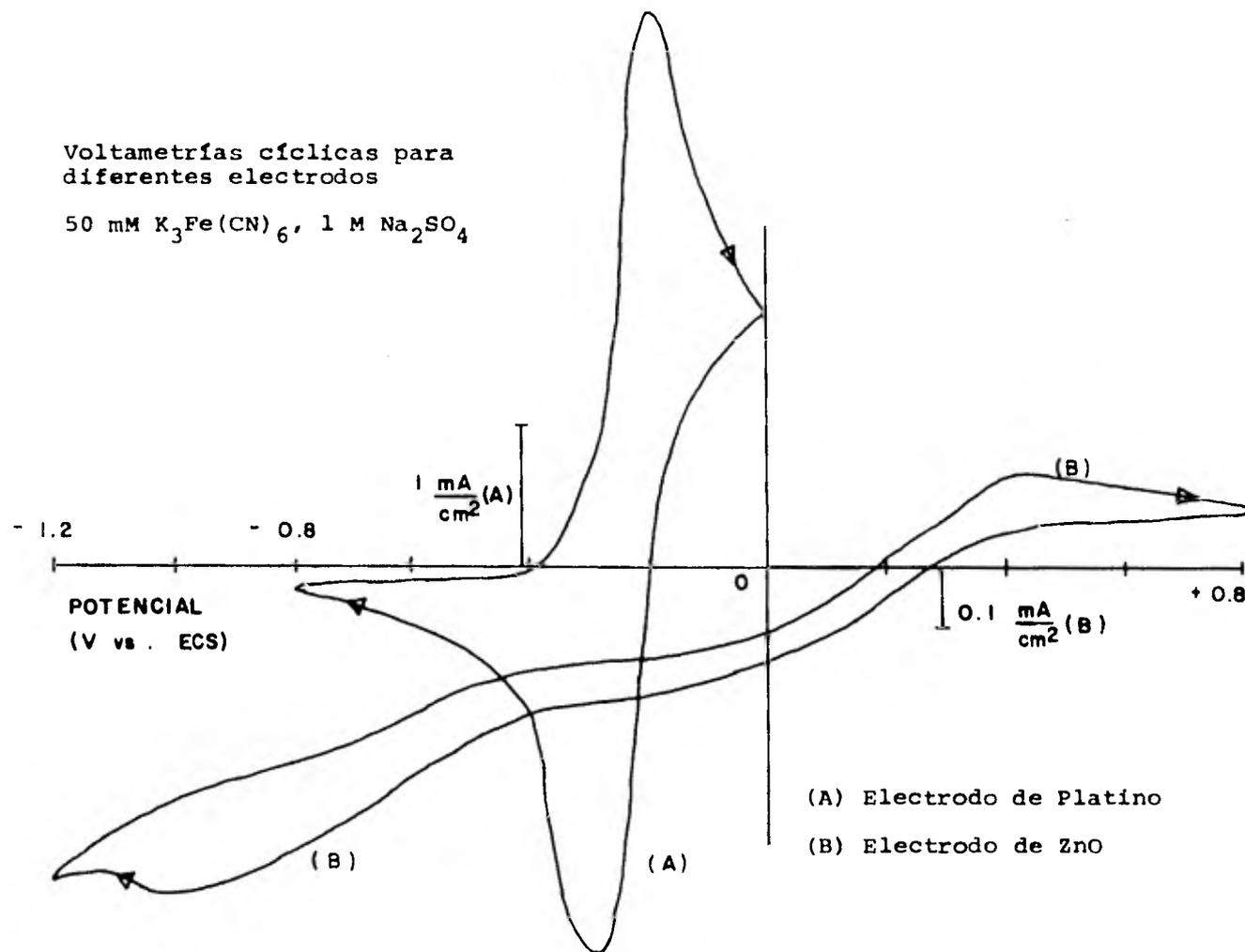


Figura 6.6

a) Pruebas de solubilidad del colorante en polvo.- Una vez comprobado que la ftalocianina de cobre sólo es soluble en H_2SO_4 , las pruebas para lograr depositar una capa de colorante sobre un superficie dieron los siguientes resultados:

- Al colocar sobre la placa de zinc la solución de $CuFt$ en H_2SO_4 adicionando agua y calentando con el fin de que la Ftalocianina sea depositada sobre el Zn, el agua se evapora antes que el H_2SO_4 y al seguir calentando la ftalocianina se descompone, por lo que este método no resulta adecuado.
- Al efectuar una prueba similar ahora con una solución diluída de NaOH en lugar del agua, los resultados son también negativos pues la ftalocianina vuelve a descomponerse.

Debido a los resultados negativos que se obtuvieron en estas pruebas, se hizo necesario efectuar una síntesis de sulfonación del colorante como se describe en la sección 5.2.3b.

b) Síntesis para obtener el colorante sulfonado.- De las distintas etapas de la síntesis se obtuvieron soluciones acuosas de ftalocianina de diferentes características, así como una muestra de producto sólido.

I.- Solución de pH ácido, presenta un color azul verdoso, su espectro de luz visible se muestra en la Figura 6.7.

II.- Solución de pH neutro, presenta el mismo color azul verdoso de la solución anterior y su espectro en visible mostrado en la Figura 6.8 es también el mismo, como era de esperarse.

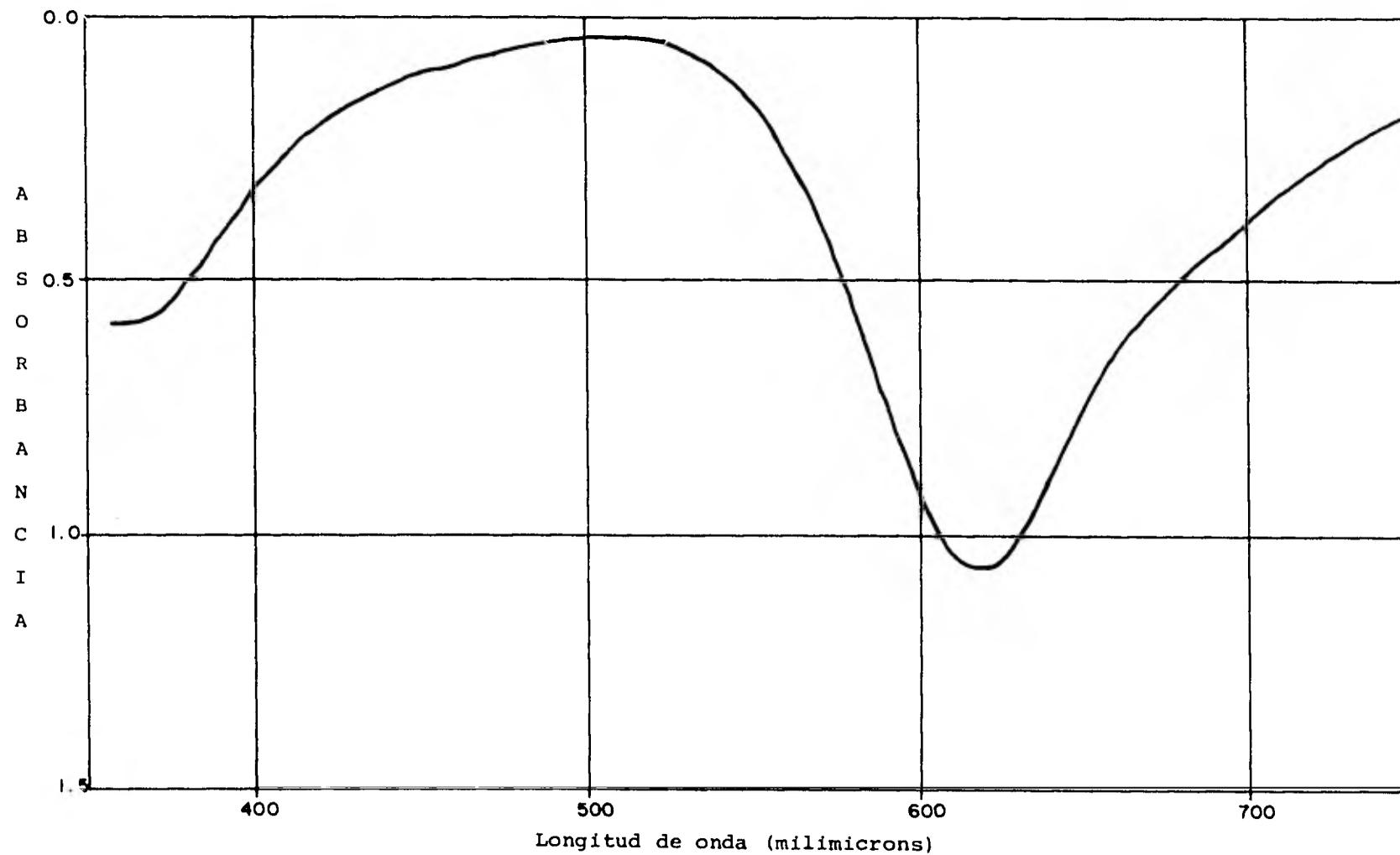
III.- Solución de pH alcalino, presenta un color azul muy intenso y su espectro en visible resulta, lógicamente, diferente a los dos anteriores como puede verse en la Figura 6.9.

De lo anterior se puede decir que al variar el pH de la solución se presenta un cambio en la coloración (vire) de la misma a un pH de aproximadamente 8, el cual es también detectado en los espectros de luz visible.

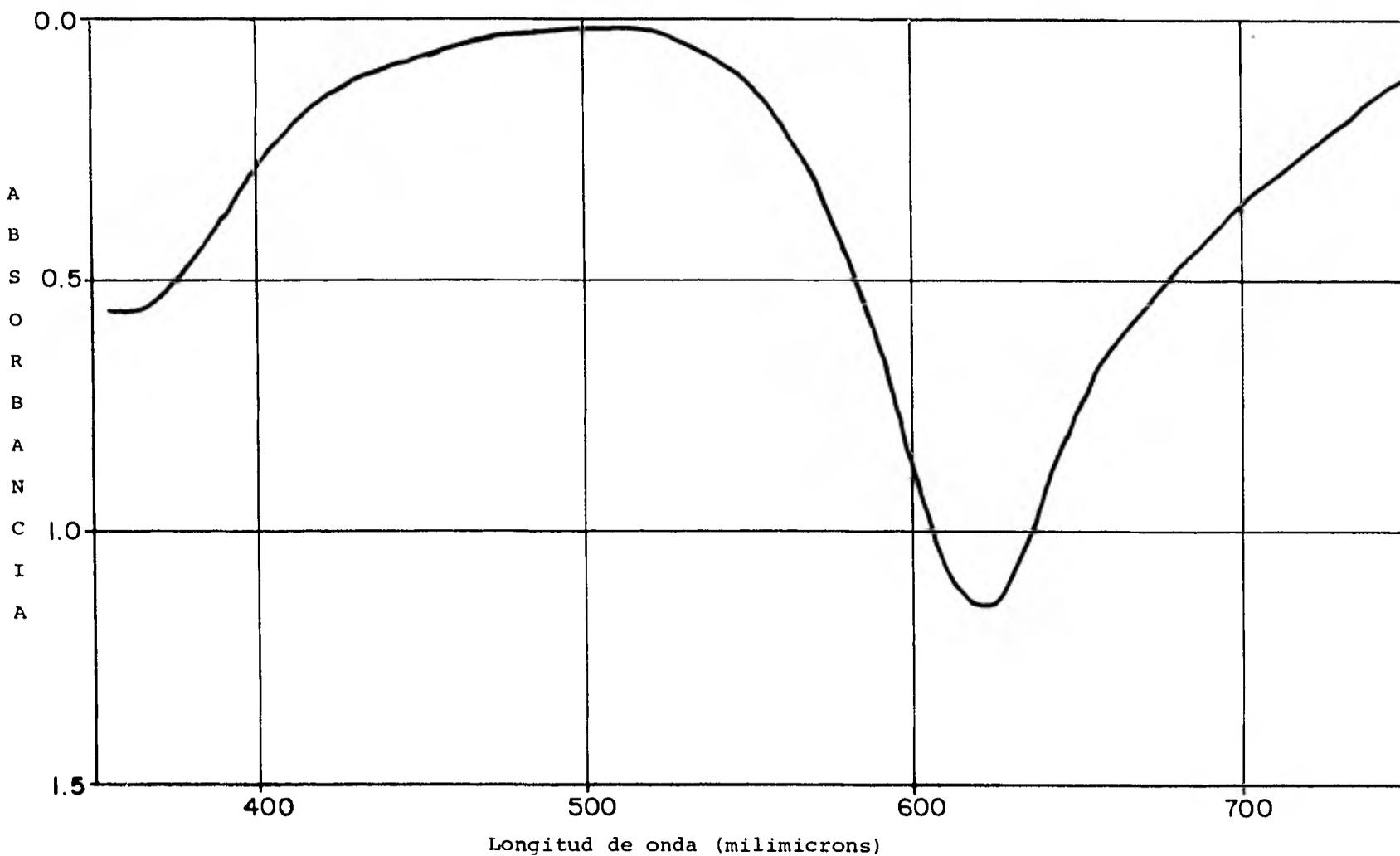
IV.- La muestra sólida que debiera ser el producto final de la síntesis, se obtiene, aunque su posible aplicación en este trabajo debe ser como solución, la que se puede obtener con solo adicionar el solvente a la muestra sólida -- que ya resulta perfectamente soluble en agua.

El hecho de obtener soluciones acuosas de colorante una vez realizada la síntesis, puede considerarse como prueba de que la sulfonación de la molécula de ftalocianina se llevó a cabo como se esperaba.

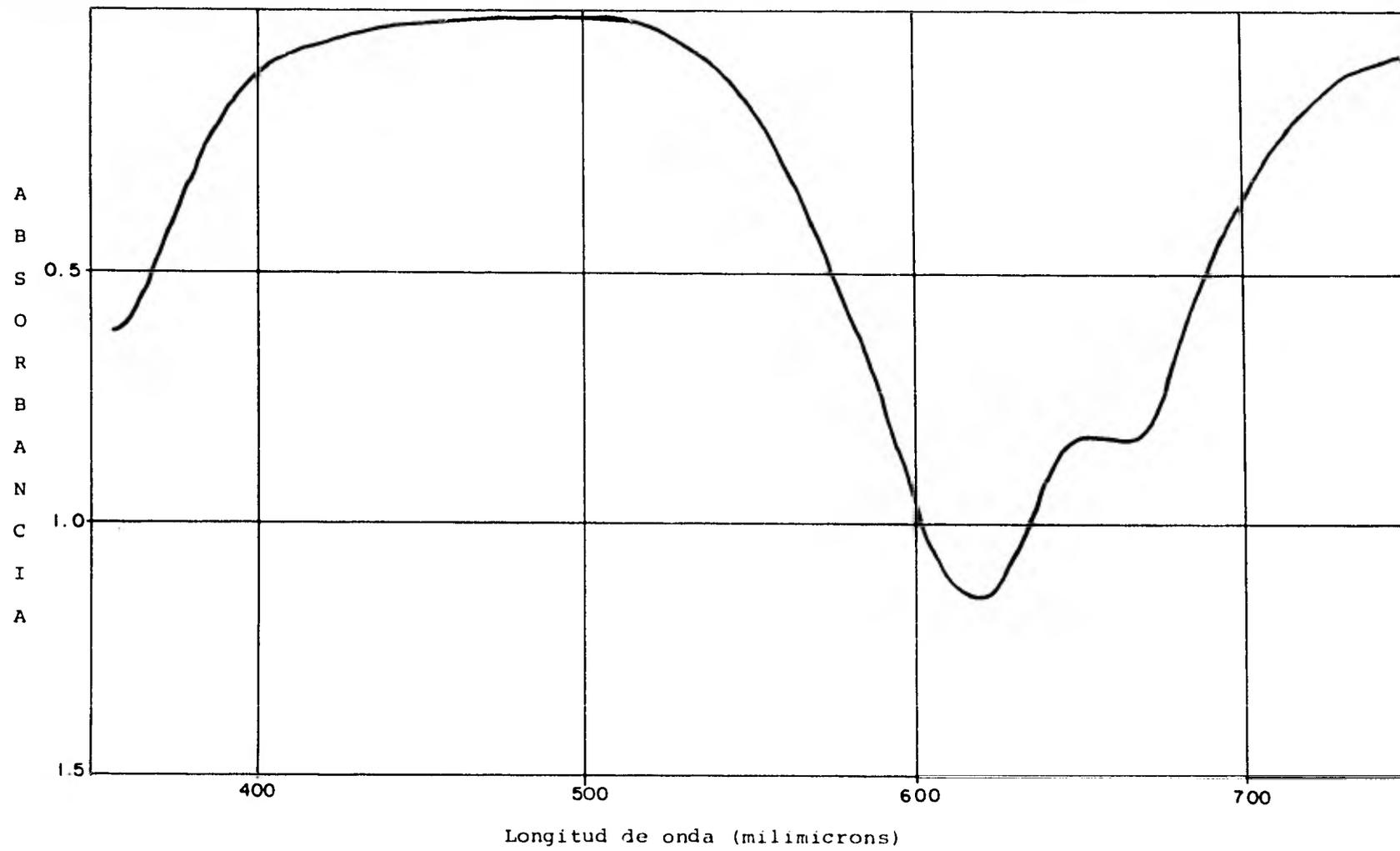
c) Pruebas de solubilidad con el colorante sulfonado.- Los



Muestra: Cu(II) ph Acido	Solvente: agua	ESPECTRO EN VISIBLE
Figura: 6.7	Cell path: 1 cm.	Scan Speed: rápido
	Referencia: agua	Slit: N = 25



Muestra: CuFt ph Neutro	Solvente: agua	ESPECTRO EN VISIBLE
Figura: 6.8	Cell path: 1 cm.	Scan speed: rápido
	Referencia: agua	Slit: N = 25



Muestra: CuFt ph Alcalino	Solvente: agua	ESPECTRO EN VISIBILE
Figura: 6.9	Cell path: 1 cm.	Scan speed: rápido
	Referencia: agua	Slit: N = 25

resultados obtenidos en las pruebas de solubilidad de la ftalocianina sulfonada en las distintas soluciones electrolíticas y a diferentes tiempos son los que aparecen en la tabla 6.2.

Tomando en cuenta estos resultados, se puede considerar que desde el punto de vista de una buena solubilidad del colorante en las soluciones electrolíticas, las mejores resultaron ser: 0.1 M NaOH y 0.1 M KCl. Este criterio fue uno de los empleados para seleccionar la solución electrolítica más apropiada para el trabajo posterior.

d) Pruebas electroquímicas empleando la solución de colorante sulfonado.- Las voltametrías descritas en la sección 5.2.3d son las mostradas en las figuras 6.10 y 6.11, en ellas se puede observar claramente el efecto que tiene la adición de pequeñas cantidades de solución concentrada de ftalocianina sulfonada en la solución de trabajo empleada en una celda electroquímica: en el primer caso agua destilada y en el otro 1 M Na₂SO₄.

En el momento de la adición, si ésta se hace durante el barrido anódico, se forma un pico de reducción, mientras que si se efectúa durante el barrido inverso, no hay respuesta inmediata, sin embargo, ambas adiciones producen un aumento tanto en la corriente de oxidación como en la de reducción,-

TABLA 6.2

TIEMPO		3 HRS.	24 HRS.	168 HRS.
SOLUCION	pH	COLORACION	Y	APARIENCIA
1M Na ₂ SO ₄	6	COLOR AZUL VERDOSO MUY UNIFORME.	COLOR MAS AZULADO CON APARICION DE PEQUEÑOS GRUMULOS.	COLOR AZULADO, LOS GRUMULOS SON MAS DEFINIDOS.
0.1M NaOH	11-12	COLOR AZUL MARINO MUY UNIFORME.	COLOR AZUL MARINO MUY UNIFORME.	COLOR AZUL MARINO CON APARICION DE PEQUEÑISIMOS GRUMULOS.
0.05M H ₂ SO ₄	1	COLOR AZUL VERDOSO MUY UNIFORME.	COLOR AZUL VERDOSO MUY UNIFORME.	COLOR AZUL VERDOSO CON APARICION DE PEQUEÑOS GRUMULOS.
0.1M KCl	6-7	COLOR AZUL MARINO MUY UNIFORME.	COLOR AZUL MARINO MUY UNIFORME.	COLOR AZUL MARINO CON FORMACION DE PEQUEÑISIMOS GRUMULOS.

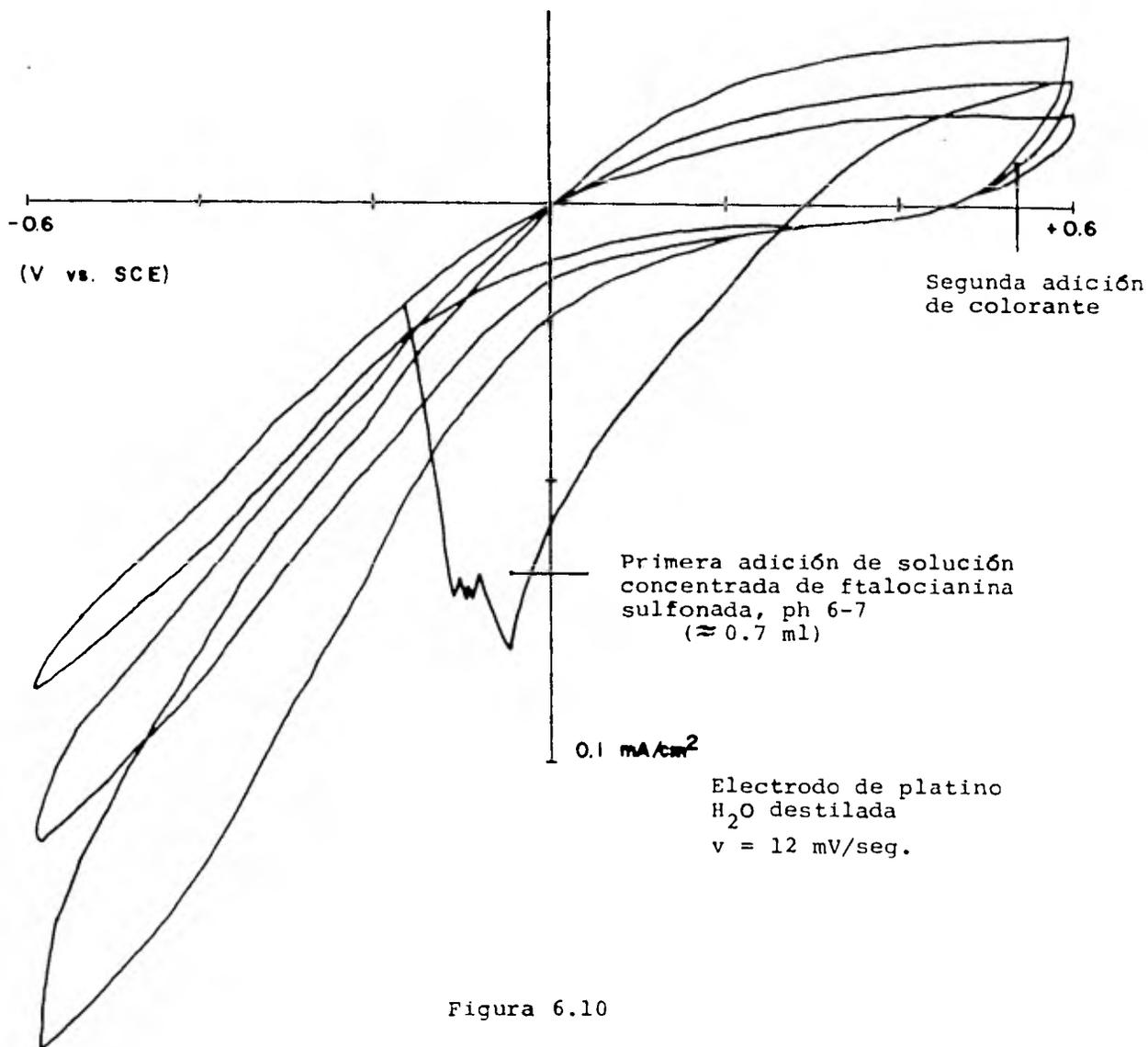


Figura 6.10

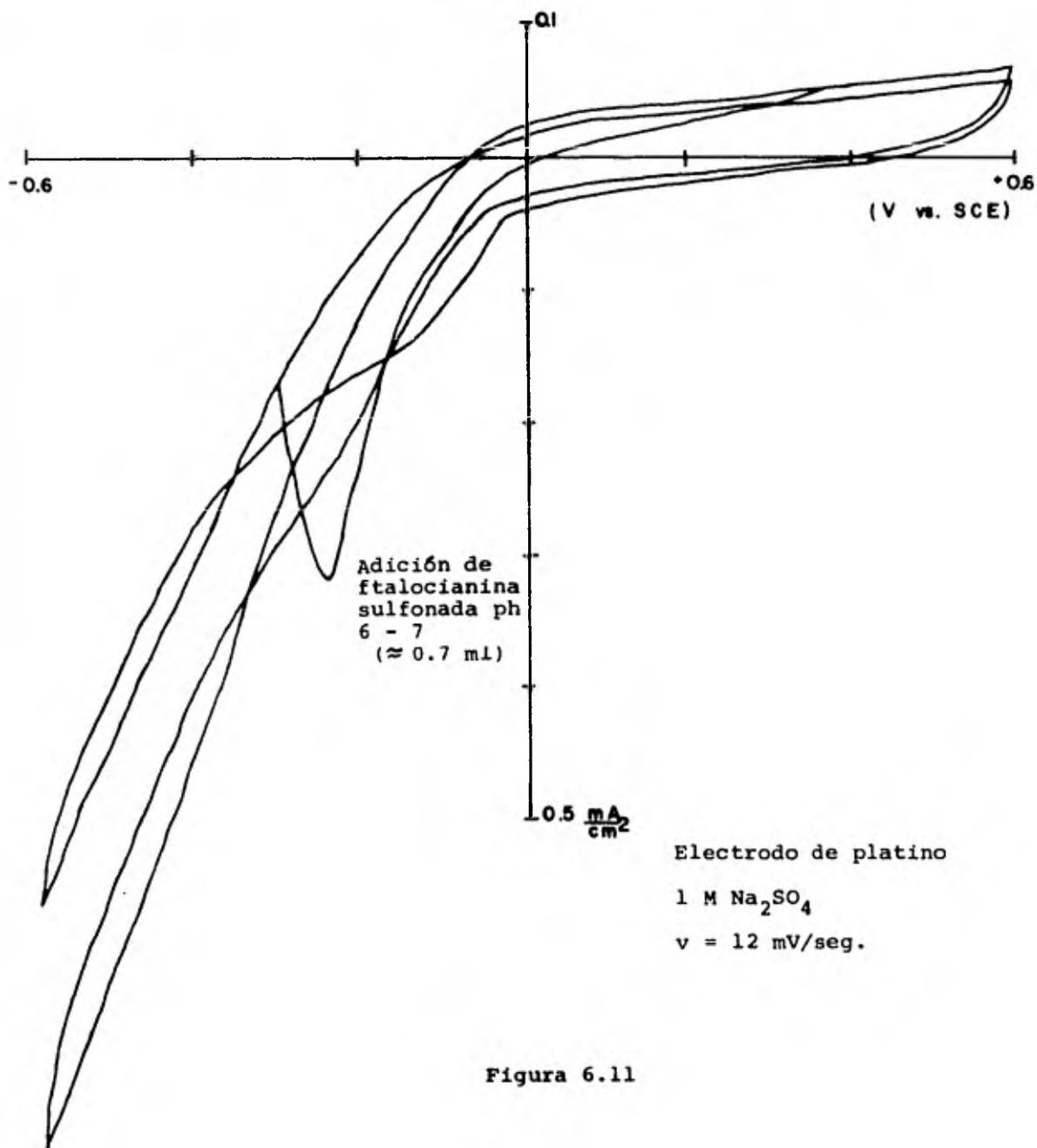


Figura 6.11

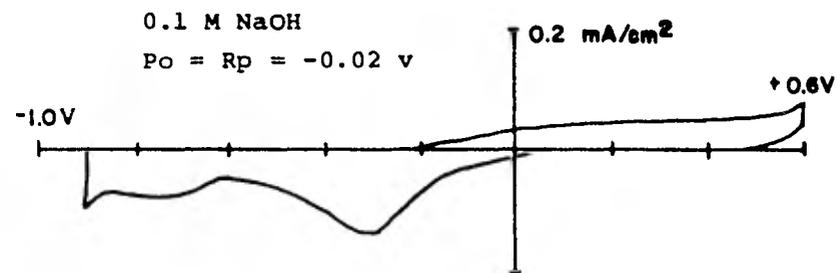
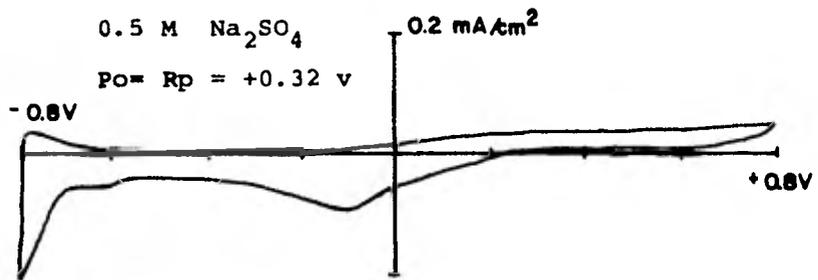
siendo éste último más apreciable.

6.2.4 SELECCION DEL ELECTRODO Y LA SOLUCION DE TRABAJO.-

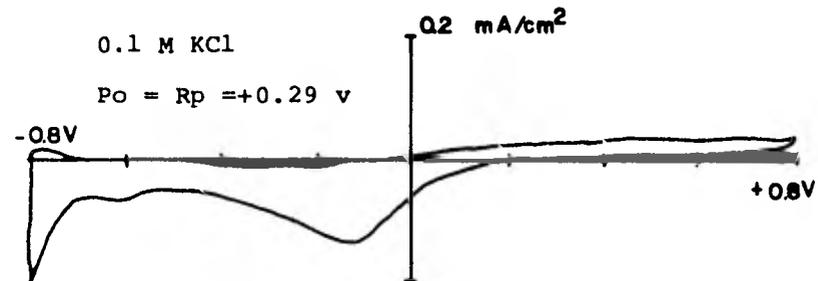
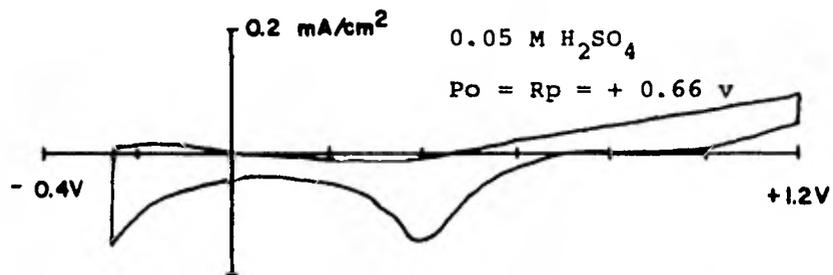
a) Solución electrolítica.- Las voltametrías obtenidas con las distintas soluciones electrolíticas utilizando Pt como WE son las que aparecen en la figura 6.12. Como se puede ver, los límites entre los que se efectúa el barrido de potencial son diferentes para cada solución, tratando de que la corriente obtenida fuera siempre pequeña en cada uno de los casos, que es lo más conveniente. A potenciales negativos se tomó como límite el potencial al que la corriente de reducción empieza a crecer bruscamente, efectuándose barridos de 1.4 y 1.6 V.

Las soluciones que dieron los barridos de potencial más amplios y más simétricos fueron el 0.5M Na_2SO_4 y el 0.1M KCl. Por esta razón, utilizando estas dos soluciones se hicieron también voltametrías usando como WE el electrodo de ZnO que resultó mejor en las primeras experiencias y que aparecen en la figura 6.13, en la que se aprecia la gran similitud en el comportamiento electroquímico del electrodo semiconductor en ambas soluciones.

Tomando en cuenta estas experiencias electroquímicas junto con las pruebas de solubilidad mencionadas anteriormente, se concluyó que la solución de trabajo más apropiada era el 0.1 M KCl, ya que el 0.5 M Na_2SO_4 presentó una baja solubilidad de



Electrodo de Platino
 Solución diferente en cada caso
 $v = 24 \text{ mV/seg.}$



V vs SCE

P_o : Potencial de inicio

R_p : Potencial de reposo

Figura 6.12

la solución de ftalocianina sulfonada.

b) El electrodo.- Tal vez el principal problema que presentan los semiconductores policristalinos al emplearse como electrodos fotoelectroquímicos es su poca estabilidad, pues tienden a corroerse al operarlos en soluciones electrolíticas. Furen, White et al(21) consideran que la elección de un par redox y un solvente adecuados es importante para proteger al semiconductor de procesos de corrosión fotoinducidos. El empleo predominante de semiconductores con un ancho de banda prohibida - (EBG) grande como fotoelectrodos, obedece a que éstos son más estables que los de EBG pequeño (28.33.38) a pesar de las ventajas energéticas de éstos últimos.

Con los electrodos contruidos en un principio, se presentaba este problema de inestabilidad, pues al efectuarse barridos sucesivos con un mismo electrodo, éste además de irse desintegrando paulatinamente, daba diferentes respuestas. En la figura 6.14 se muestran las distintas voltametrías obtenidas con uno de éstos electrodos a idénticas condiciones de trabajo en cada caso. Esta inestabilidad pudo deberse en gran parte a -- las condiciones empíricas a las que se hizo el prensado y sinterizado de estas primeras pastillas, lo cual provocó que presentaran poca resistencia a la corrosión, por lo que al presentarse ésta, las respuestas del electrodo fueron diferentes en cada uno de los siguientes barridos. Sin embargo, a pesar de

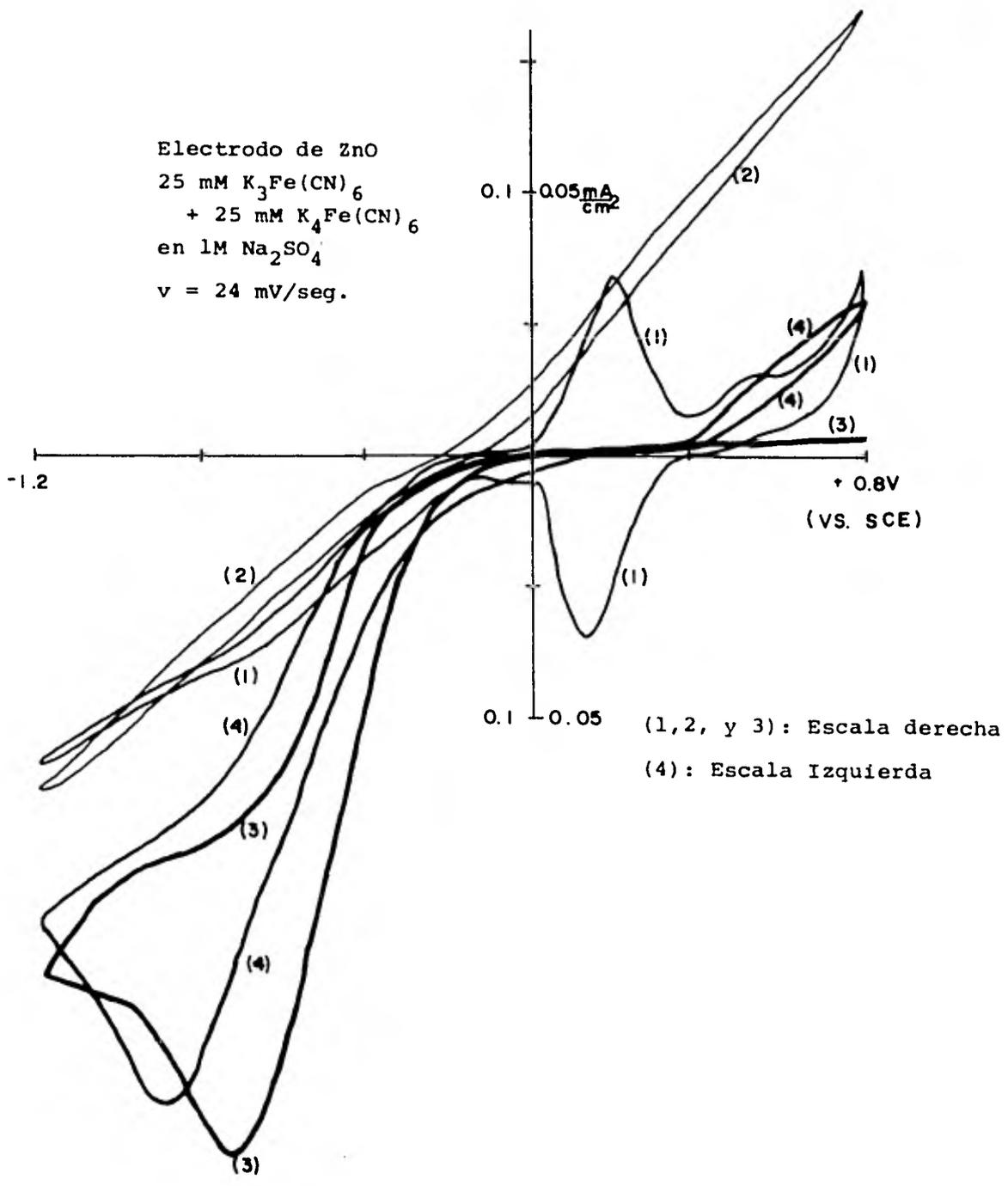
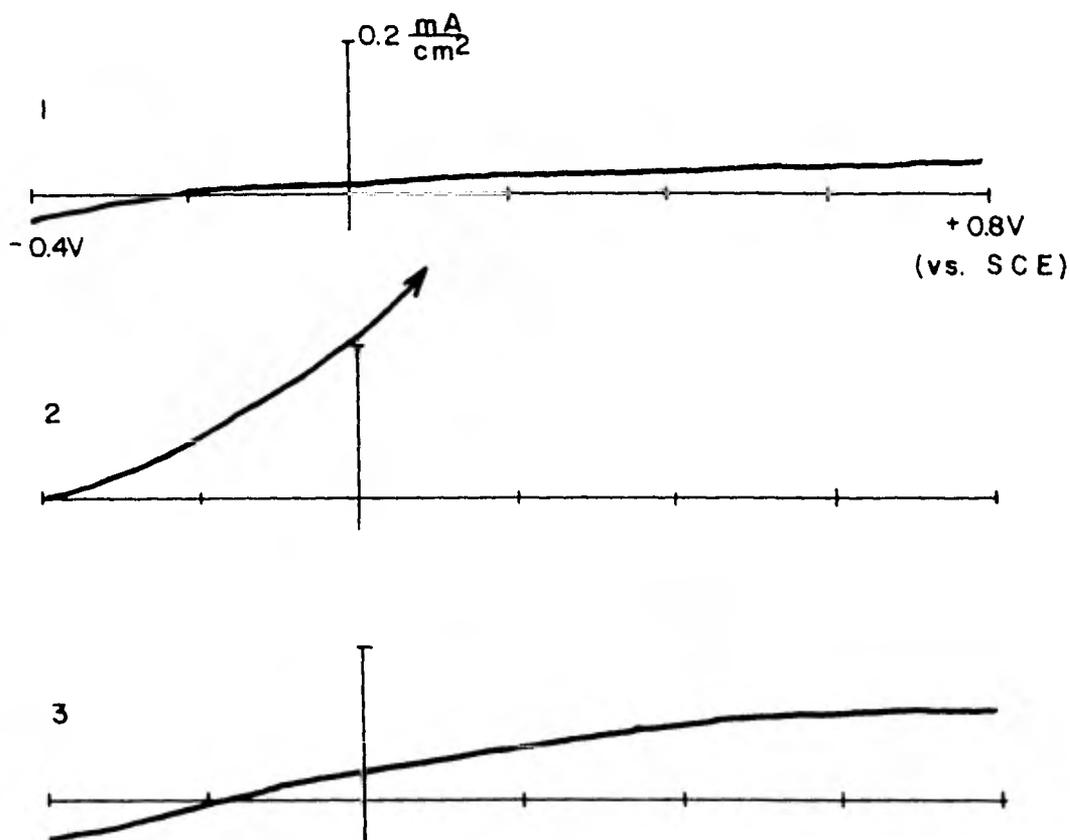


Figura 6.14

la gran inestabilidad, la voltametría (1) de la figura 6.14 se asemeja mucho a la reportada por Laitinen et al. (31), que utilizando un electrodo de Oxido de Estaño policristalino en una solución 2 M HCl, donde los picos simétricos los atribuyen a la reducción y subsecuente oxidación de especies de Estaño superficiales.

Ya con los seis tipos diferentes de electrodos de ZnO con un grado de sinterización determinado, los resultados obtenidos en los barridos en oscuro mostraron un mejor comportamiento de los electrodos con un grado de sinterización del 96%, -- pues en los de 69% de grado de sinterizado, a potenciales de -0.5 V. con respecto al SCE, las corrientes de reducción presentaban ya un crecimiento muy brusco, lo cual es desfavorable. Los tres tipos de electrodos fabricados con pastillas de un -- grado de sinterización del 96%, permitieron se les efectuaran barridos desde + 1.0V hasta -1.0 V vs SCE, sin mayores crecimientos en las corrientes tanto de oxidación como de reducción, siendo siempre esta última ligeramente mayor debido al efecto-rectificador del semiconductor.

Los barridos de potencial bajo iluminación de cada uno de los seis tipos de electrodos, son los que se muestran en la figura(6.15y6.16) donde se puede observar que las mayores fotocorrientes obtenidas corresponden precisamente a los electrodos--construidos con las pastillas de un 96% de grado de sinteriza-



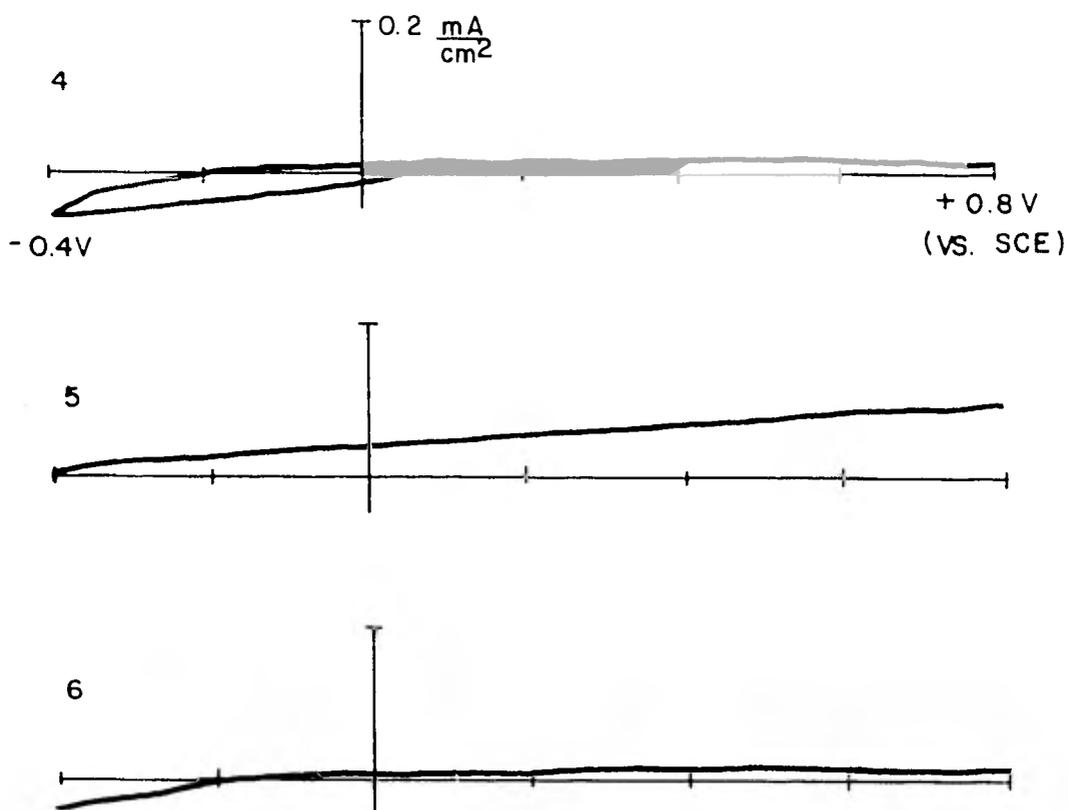
Electrodo de ZnO (diferente en cada caso)

0.1 M KCl

$v = 24 \text{ mV/seg.}$

- | | |
|--|-------|
| 1) ZnO muestra A, grado sinterizado | 69% |
| 2) ZnO muestra A, grado sinterizado | 96% |
| 3) ZnO muestra A, grado sinterizado
recubierto con película de pasta
de oro. | 96% y |

Figura 6.15



Electrodo de ZnO (diferente en cada caso)

0.1 M KCl

$v = 24 \text{ mV/seg.}$

4) ZnO muestra B, grado sinterizado	69%
5) ZnO muestra B, grado sinterizado	96%
6) ZnO muestra C, grado sinterizado	69%

Figura 6.16

do y de entre éstos es muy claro que la mejor respuesta es la del electrodo tipo 2 que es un electrodo construido con ZnO - de la muestra A (ver sección 5.2.1) que es el ZnO RA y sinterizado a 1050°C durante 1 hr. para obtener un grado de sinterización del 96%, que además es la que más se aproxima al tipo de pastilla que utilizan los autores que han reportado trabajos similares (33.34.45.48) que emplean sinterizados de una hr. a una temperatura de 1300°C obteniendo un 98% de grado de sinterizado, que no se alcanzó en el presente trabajo, como ya se mencionó, por limitaciones de la mufla usada.

Cabe mencionar que la construcción del electrodo tipo 3, con recubierta de pasta de oro, se hizo como una alternativa (reproduciendo los primeros electrodos empleados) en caso de no funcionar los electrodos sin recubrir, sin embargo, debido a los buenos resultados de éstos, fue desechado.

Finalmente, como última parte de las experiencias preliminares, se hicieron barridos de potencial con la solución electrolítica 25 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 25 mM $K_4Fe(CN)_6$ en solución base 1 M Na_2SO_4 , empleando como WE el electrodo seleccionado con el fin de probar su estabilidad. La voltametría resultante aparece en la figura 6.17, donde se puede apreciar perfectamente el efecto rectificador del semiconductor, que ahora sí es completo a diferencia de las voltametrías obtenidas con -- los primeros electrodos (ver sección 6.2.2b). Por otra parte

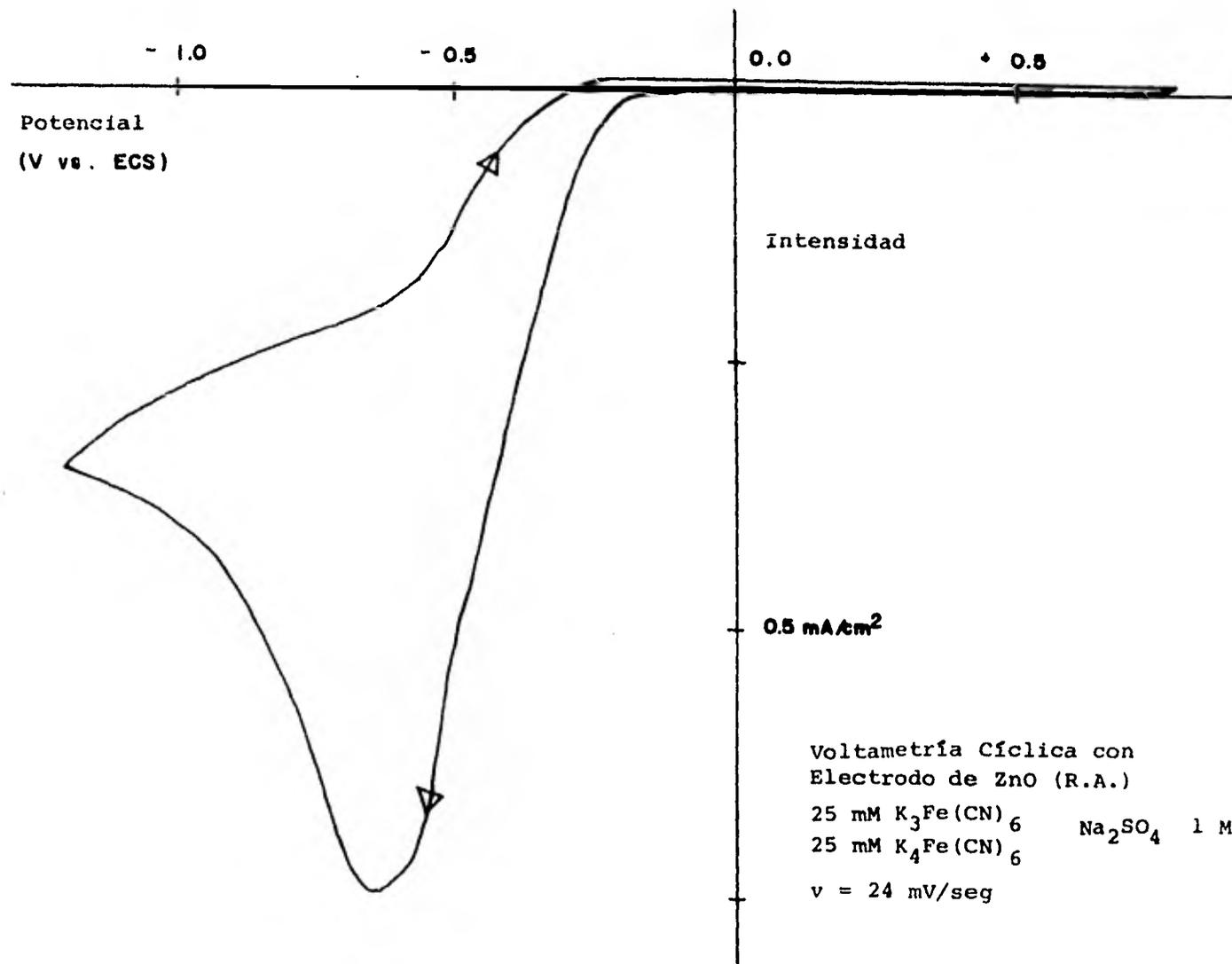


Figura 6.17

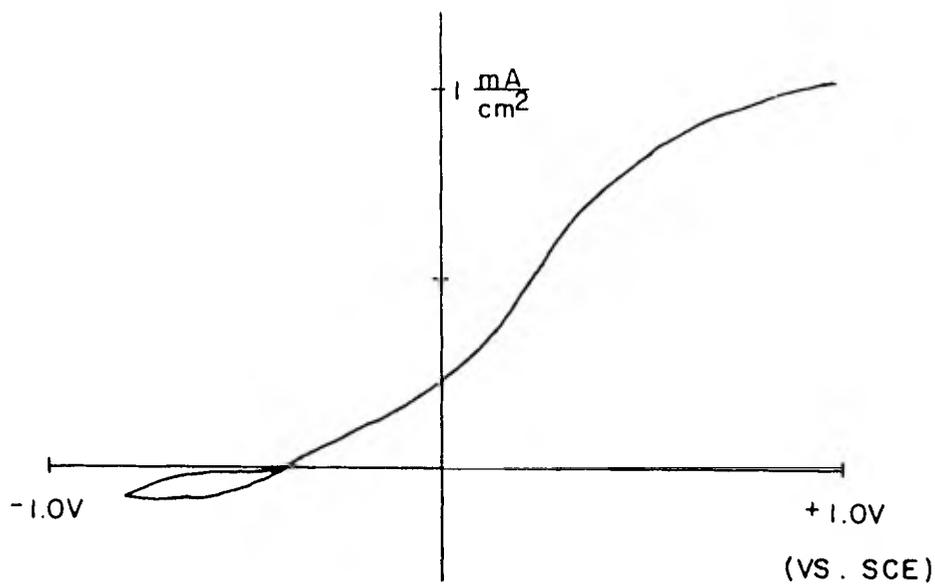
con este electrodo se pudieron hacer las mismas experiencias varias veces, obteniéndose siempre los mismos resultados, o sea que resultó un electrodo muy estable y de resultados reproducibles con el que se procedió a continuar el trabajo experimental.

6.3 FOTOELECTROQUIMICA DEL ZnO POLICRISTALINO. SENSIBILIZACION POR COLORANTE.

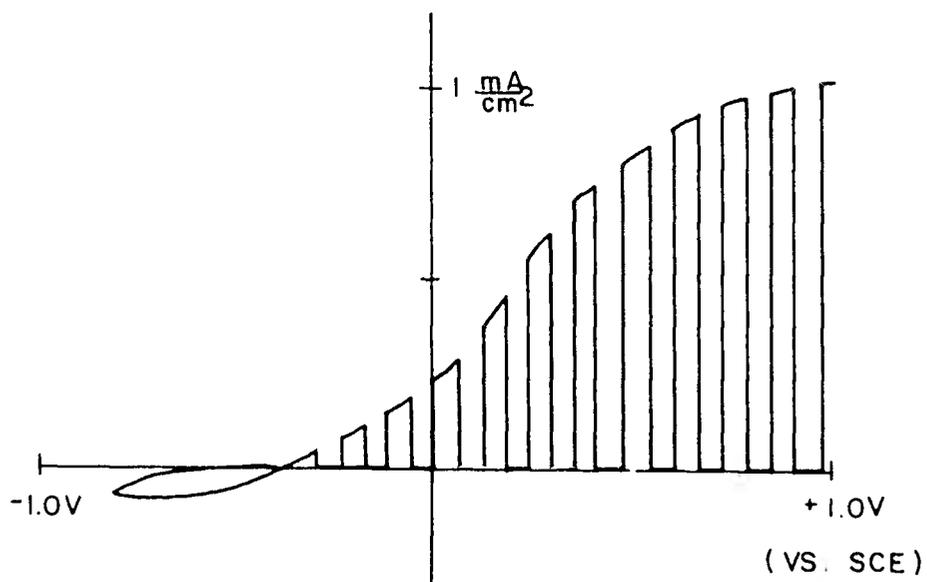
6.3.1 RESPUESTA A LA LUZ DEL ZnO.- Las fotocorrientes obtenidas al efectuar barridos de potencial tanto con luz -- continua como con luz intermitente son las mostradas en la figura 6.18.

En la figura superior, donde se aplica una iluminación continua, los barridos en oscuro dan una pequeña corriente de reducción a potenciales negativos, pero una vez alcanzado el valor de cero en la corriente, permanecen en él durante todo el barrido hacia potenciales positivos, o sea que la corriente en oscuro es practicamente nula y su curva en la figura va sobre el eje de corriente cero.

Al iluminar el electrodo, puede observarse la aparición de la fotocorriente a un potencial aproximado de -0.4 V con respecto al SCE, lo cual se acerca al valor esperado, ya que el potencial de la Banda de Conducción del ZnO es aproximada



Iluminación continua



Iluminación intermitente

Electrodo de ZnO

0.1 M KCl $v=24$ mV/seg.

Fotocorrientes

Figura 6.18

mente -0.65 v vs SCE(25) y tomando en cuenta que el Potencial de Banda Horizontal debe tener un valor energético ligeramente menor (menos negativo en la escala de potencial) y que este Potencial es muy semejante al de inicio de fotocorriente, se puede considerar que el valor aquí obtenido experimentalmente fue adecuado.

La figura 6.19 muestra esta misma curva de fotocorriente del presente trabajo, junto con las obtenidas por Hardee y Bard (26.27.28) que utilizan electrodos de TiO_2 CVD (ver sec. 6.2.1.d) y de Fe_2O_3 CVD sobre Ti con solución electrolítica -- 0.5 M KCl. Se puede observar que las fotocorrientes que más se asemejan a las del ZnO son las del TiO_2 , esto se debe tanto a los valores de Ancho de Banda Prohibida (EBG), que en el ZnO es de 3.2 eV y en el TiO_2 de 3.0 eV, como a su Potencial de Banda de Conducción (EBC) que varía entre ambos en aproximadamente 0.1 V, por lo que la fotocorriente se presenta a potenciales muy parecidos mientras que el Fe_2O_3 presenta un EBC distinto y una EBG de 2.2 eV, debido a lo cual éste último -- presenta fotoefectos menos pronunciados (22).

El menor valor de las fotocorrientes aquí obtenidas con respecto a una de las reportadas con TiO_2 (28) se debe a las condiciones de operación como la iluminación que no se pudo controlar perfectamente por limitaciones del equipo para concentrar la luz sobre el electrodo y para obtener una longitud

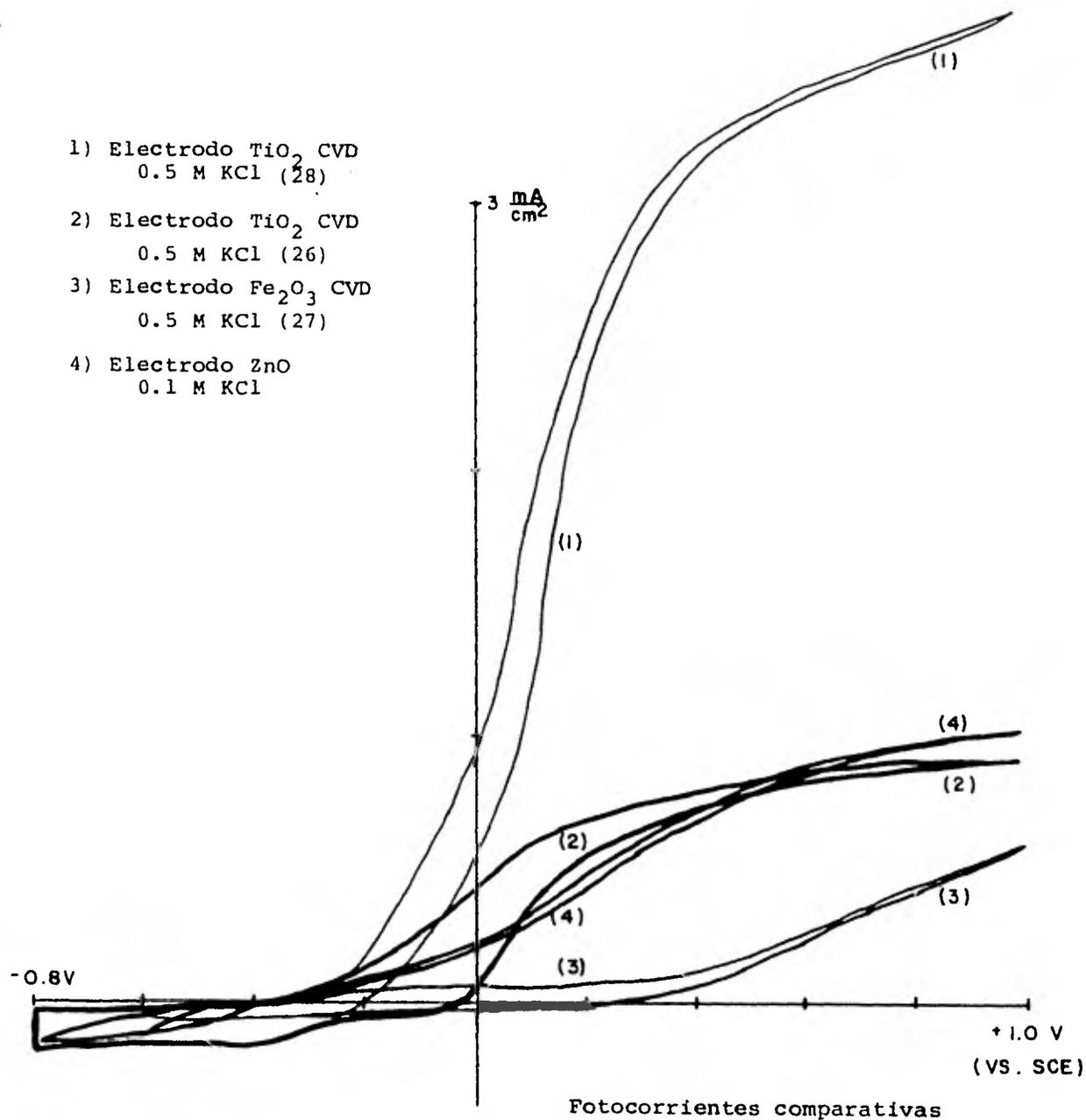


Figura 6.19

de onda determinada, con la que la respuesta del fotoelectrodo fuera la máxima, así como el pretratamiento dado a dichos fotoelectrodos que puede modificar sus respuestas (37) y el material usado.

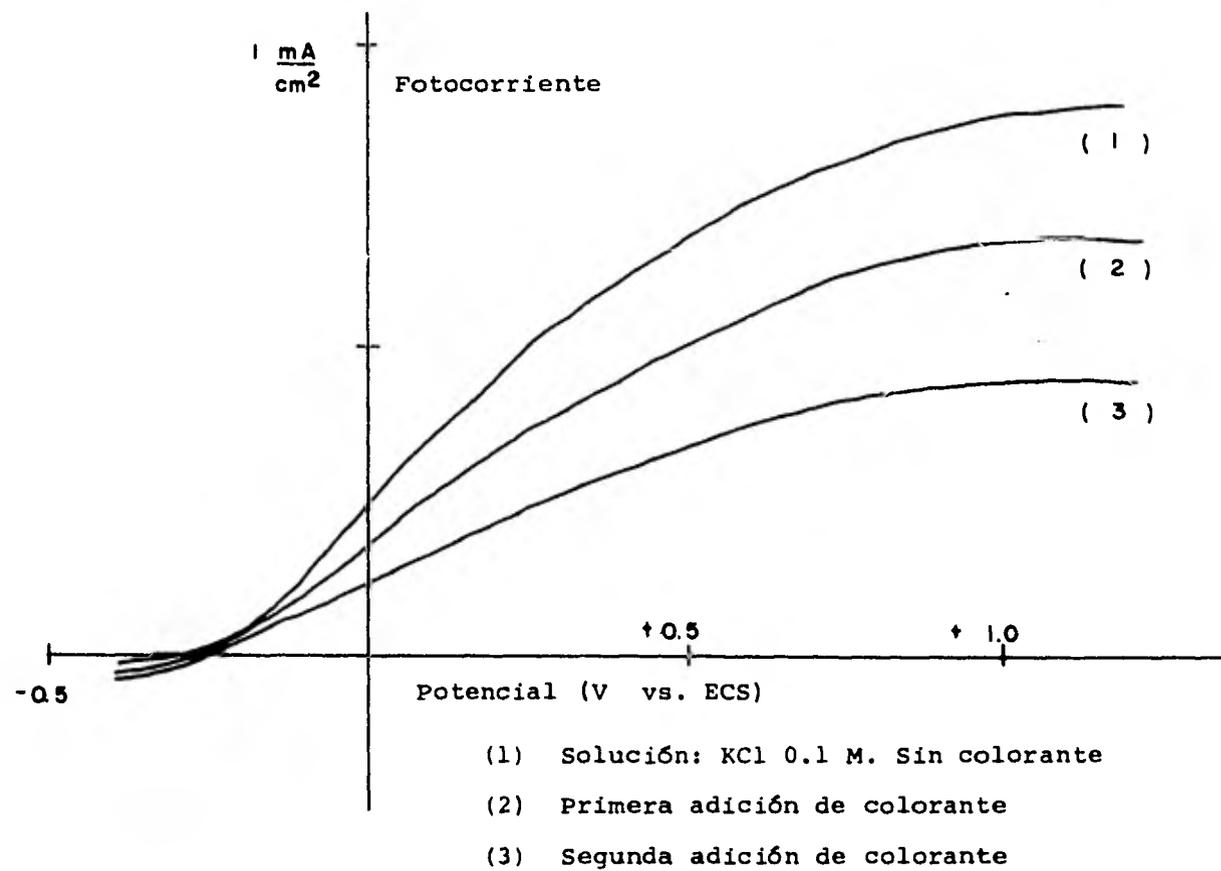
En lo que respecta a la forma de la curva de la fotocorriente, como puede apreciarse aumenta rápidamente en un principio para después adquirir un valor que tiende a permanecer casi sin incremento hasta alcanzar un límite de saturación que depende del flujo luminoso y la longitud de onda (57). Ya varios autores (17.22.30.34.47.49) utilizando diferentes fotoelectrodos y soluciones electrolíticas han encontrado que existe una relación lineal entre la luz incidente y la fotocorriente a un potencial constante, que es exactamente el comportamiento esperado si la generación de portadores es la etapa limitante, sin embargo, a altas intensidades de luz es de esperarse que la cinética de la reacción limitará finalmente la corriente (17). Es por todo esto que las condiciones experimentales de iluminación son como ya se mencionó, un factor determinante en la magnitud de las fotocorrientes obtenidas.

El barrido de potencial que se obtiene con una iluminación intermitente sobre el electrodo, se muestra en la parte inferior de la figura 6.18. Como se puede apreciar, la respuesta tanto al bloquear como al reestablecer la iluminación es instantánea como ya algunos autores han reportado (18.30.37.49).-

Otro aspecto interesante es el hecho de que la fotocorriente resulta idéntica a la del caso anterior, pues al dejar de iluminar el valor de la corriente cae al que se obtuvo en oscuro y al iluminar de nuevo, la fotocorriente alcanza exactamente el valor obtenido con iluminación continua a ese mismo potencial, de tal manera que uniendo los picos de las fotocorrientes se obtiene la misma curva de la figura superior.

6.3.2 SENSIBILIZACION DEL ELECTRODO DE ZnO CON EL COLORANTE SULFONADO.- El uso de las ftalocianinas como sensibilizantes de electrodos semiconductores ha sido reportado por autores como Shepard, Jaeger y Nakato (30.38.42), los cuales, sin embargo, han utilizado semiconductores monocristalinos. Los materiales semiconductores policristalinos y más en concreto el ZnO sinterizado que se emplea en este trabajo, fue empleado por Tsubumura, Matsumura et al (33.34.45.48) que sensibilizan con Rosa de Bengala. Existe además lo que se conoce como supersensibilización que es cuando se adiciona un par redox a la solución electrolítica, que aquí no se utiliza y que de acuerdo a Nakato et al (38) produce mayores fotocorrientes.

a) Con el colorante en la solución de trabajo.- En la figura 6.20 aparecen algunas de las fotocorrientes obtenidas con diferentes concentraciones de colorante en la solución electrolítica, como se puede ver a medida que se fue agregando el colorante, la fotocorriente fue decreciendo al mismo tiempo que la solución iba tomando una coloración azul cada vez más



Efecto de sensibilización del electrodo de ZnO aplicando el colorante en la solución

Figura 6.20

intensa debida al colorante, lo cual provocó que alguna parte de la energía luminosa suministrada fuera absorbida por la solución coloreada, por lo que las fotocorrientes fueron cada vez menores. La figura 6.21 muestra la forma en que la corriente fue disminuyendo con relación a la adición de la solución de colorante a un potencial de + 1.2 V vs SCE.

Tsubumura, Matsumura et al (33.34.45) consideran que la fotocorriente producida por la sensibilización por colorante, se debe al colorante adsorbido en el electrodo y no al disuelto en la solución, lo cual coincide con el resultado obtenido pues la cantidad de colorante que pudo haberse adsorbido, es mínima en relación a la que queda en la solución y que interfiere al paso de la luz; emplean el método de la adsorción -- del colorante en el electrodo, sumergiendo éste en una solución concentrada de colorante, que es, según ellos, el más adecuado, pues la depositación de monocapas insolubles de colorante sobre el electrodo utilizada por Gerisher y Meming (23.35) dan bajos rendimiento, debido posiblemente a la muy pequeña cantidad de colorante depositada sobre el electrodo, lo cual provocó una desactivación energética, o a la formación de una capa aislante de colorante.

En base a estos resultados, tanto los reportados como los aquí obtenidos, se procedió a efectuar la sensibilización sumergiendo el electrodo de ZnO dentro de una solución concentrada de ftalocianina sulfonada.

Fotocorriente

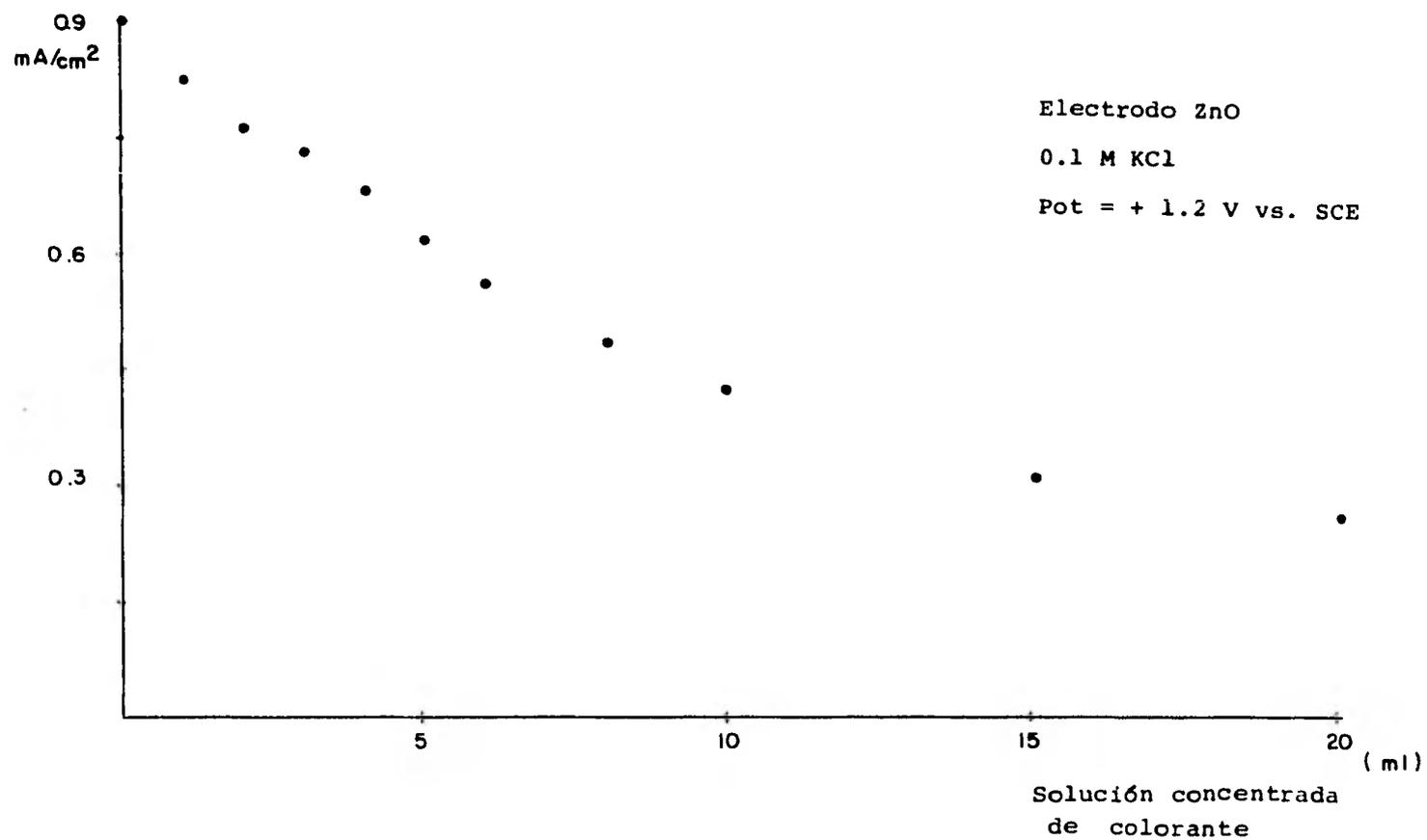


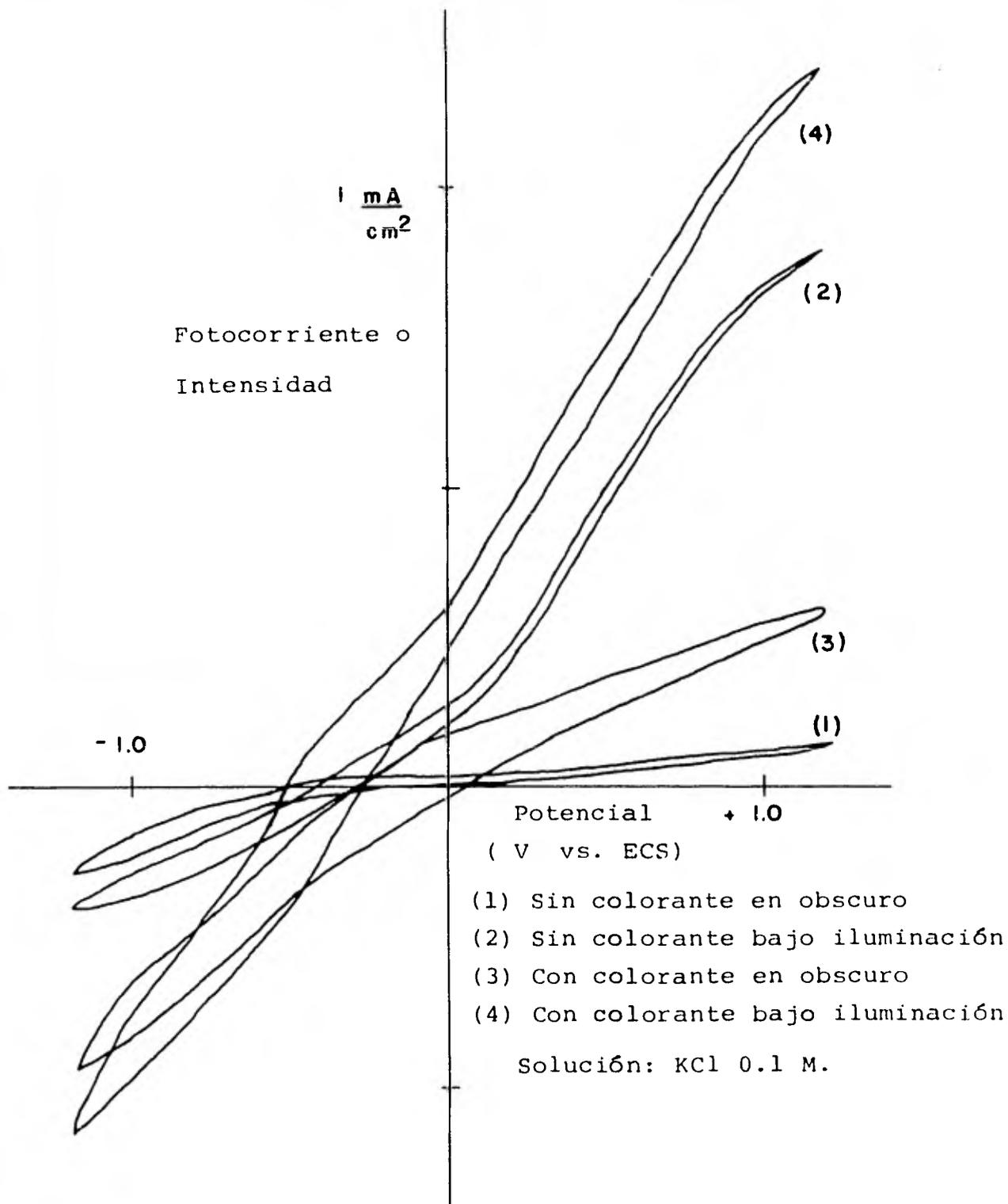
Figura 6.21

b) Con el colorante adsorbido en el electrodo.- Las corrientes y fotocorrientes obtenidas son las mostradas en la figura 6.22, en la que se aprecia el incremento de ambas una vez adsorbido el colorante.

La curva del electrodo sensibilizado presenta el inicio de la fotocorriente a potenciales más negativos que la del electrodo antes de sensibilizar, lo que reportan algunos trabajos en los que este potencial se asemeja mucho al aquí obtenido, como el de Matsumara et al (34) que utiliza ZnO sinterizado en la fabricación de electrodos los cuales sensibiliza con Rosa de Bengala en una solución electrolítica 0.2 M Na_2SO_4 , - Yamase et al (49) con ZnO monocristal, violeta cristal y 1 M KCl y Watanabe et al (47) con TiO_2 monocristal, 33 dietiltiacarbacianina y 0.2 M Na_2SO_4 .

La forma de la curva presenta una ligera diferencia con respecto a las reportadas pues mientras éstas adquieren un valor casi constante de la fotocorriente a un potencial de aproximadamente 0.0 V vs SCE, la curva obtenida en este trabajo - presenta un crecimiento continuo del valor de la fotocorriente hasta un potencial de + 1.2 V vs SCE al que llegó el barrido efectuado.

En lo que respecta al aspecto presentado por el electrodo, después de sumergir éste en la solución de colorante, se



Efecto de sensibilización absorbiendo el colorante en el electrodo

Figura 6.22

le puede apreciar una ligera coloración azulada (Yamada et al (48) trabajando con ZnO sinterizado y sensibilizado con Rosa-Bengala obtiene electrodos de un color rojo rosáceo).

Esta coloración, una vez realizados los barridos se pierde, sin embargo, al repetir éstos después de transcurrido algún tiempo, las fotocorrientes que se obtienen son muy semejantes a las anteriores, aunque ligeramente menores en cada repetición, e incluso volviendo a introducir el electrodo en la solución de colorante, nunca se pudo alcanzar el valor inicial. Las voltametrías mostradas en la figura 6.23 se obtuvieron con el electrodo sensibilizado después de mantenerlo sumergido en agua destilada durante 120 hrs.; la corriente en oscuro es prácticamente idéntica a la antes obtenida (Fig. 6.22), en cambio la fotocorriente sí muestra un notable decaimiento, que, sin embargo, no puede atribuirse completamente al lavado del electrodo, sino al gradual deterioro que fue sufriendo la estructura del colorante inicialmente adsorbido.

De lo anterior se puede concluir que a pesar de que el colorante pudo haber quedado adsorbido definitivamente en el electrodo desde la primera inmersión en el colorante, éste fue desactivándose paulatinamente, lo que concuerda con la observación de Matsumura et al (33) que encontró que el colorante se deteriora al exponerse a la atmósfera o a la solución electrolítica, formando un material de diferente color e insoluble

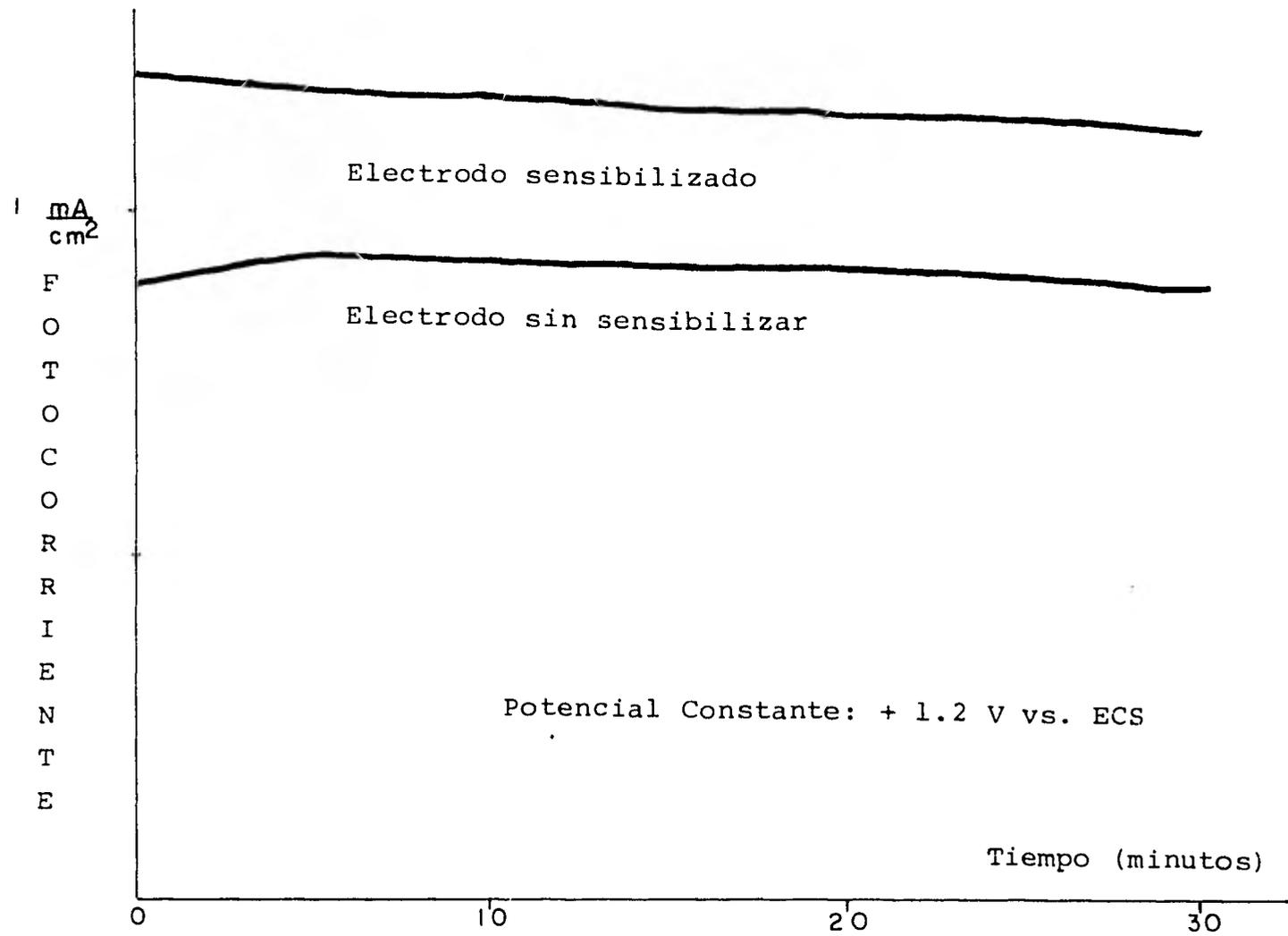
en agua. Con respecto a la adsorción del colorante en el ZnO, el mismo autor menciona que es muy probable que el colorante - se ligue directamente al ión Zinc lo que provocará que exista una absorción que además facilitará la inyección de electrones hacia el electrodo; esta absorción explica porque la primera - adsorción de colorante en el electrodo resultó definitiva.

El decaimiento de la fotocorriente debido a un cambio químico del colorante, se puede prevenir total o parcialmente agregando un reductor a la solución por medio de un par redox, - a lo que se conoce como supersensibilización, método que no se utilizó en el presente trabajo.

Otro parámetro que se ha estudiado y que tampoco se consideró aquí, es la influencia del pH en las fotorrespuestas, el cual entre menor sea su valor, mayor será la fotorrespuesta -- (33.47); en este trabajo se emplearon siempre soluciones a pH neutro.

c) Estabilidad de la fotocorriente.- La variación de la fotocorriente con respecto al tiempo a un potencial constante (+ 1.2 V vs. SCE), aparece en la Figura 6.24. Como se puede observar, se obtuvo una muy aceptable estabilidad de la fotocorriente, pues su decrecimiento fue muy pequeño.

Los resultados reportados (15.29.34.37.38) con diferentes-



Estabilidad de la fotocorriente ZnO (R.A.) KCl 0.1 M.

Figura 6.24

sistemas van desde fotocorrientes que se mantienen en un mismo valor durante varias horas hasta los que decaen considerablemente en unos cuantos segundos. Bockris et al (15) sugiere - que la estabilidad de la fotocorriente en los semiconductores depende de la preparación, impureza adicionada y pretratamiento del semiconductor, así como de la solución empleada y las condiciones de iluminación.

En el caso del ZnO sinterizado, de la bibliografía consultada, el único reporte es el de Matsumura et al (34) que utilizando una solución 0.2 M KNO_3 obtiene un decaimiento muy rápido de la fotocorriente, no obstante, mediante la adición de - 0.1 M KI, el decaimiento desaparece quedando una fotocorriente bastante estable semejante a la aquí obtenida, para la que, como se sabe, se emplea una solución 0.1 M KCl que debe tener un efecto muy similar al del KI al proporcionar un electrón al colorante que se encontrará oxidado después de la transferencia electrónica hacia el electrodo, dando un resultado semejante - al de la supersensibilización, solo que en este caso el reductor será el ión negativo de la sal de halógeno (16).

6.4 DESCRIPCION DEL EQUIPO Y PRUEBAS PRELIMINARES.- Como se mencionó en la sección 4.4, las pruebas efectuadas con el potencióstato, el programador de barrido y el registrador, consistieron en hacer barridos de potencial con una resistencia - constante de valor conocido, los resultados de estas experien-

cias fueron la obtención de líneas rectas como era de esperarse partiendo de la Ley de Ohm, mediante la cual conociendo el valor de la resistencia y el del potencial aplicado se pudieron calcular los valores de las intensidades de corriente y de esta manera construir una escala que posteriormente sirvió para conocer los valores de las corrientes y fotocorrientes obtenidas en las distintas voltametrías.

Con respecto al equipo de iluminación, se llevaron a cabo las pruebas de arranque y ajuste, dejándolo en condiciones de operación; sin embargo, como se comentó anteriormente, debido a limitaciones de este equipo, por falta de los aditamentos apropiados, no fue posible concentrar perfectamente la luz sobre el electrodo ni obtener una longitud de onda determinada, por lo que resultó imposible calcular la eficiencia en la conversión de la energía luminosa incidente en energía eléctrica de los electrodos semiconductores y poder hacer comparaciones más objetivas con los resultados reportados por otros autores.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

De entre los resultados obtenidos en este trabajo, los que pueden considerarse de mayor importancia son los siguientes:

- Se construyeron de una manera sencilla y económica electrodos de referencia que dado su buen funcionamiento se emplearon durante el resto de la experimentación.
- Con respecto a los electrodos de trabajo de ZnO policristalino, el uso de la técnica prensado-sinterizado en la fabricación de los mismos, dió buenos resultados, así como el contacto ohmico hecho con pasta de oro, lo cual constituye un importante ahorro económico frente a los electrodos de materiales monocristales y a los contactos de In comunmente utilizados.
- Para obtener un colorante (Ftalocianina de cobre) con el que se pudieron preparar soluciones acuosas a fin de poderlo emplear en las experiencias de sensibilización, se seleccionó de la bibliografía una síntesis de sulfonación, la cual se llevó a cabo con excelentes resultados, pues el producto obtenido resultó perfectamente soluble en agua.

- De entre las cuatro soluciones electrolíticas probadas, la de 0.1 M KCl fue de la que se obtuvieron los mejores resultados, razón por la que se empleó como solución de trabajo durante las experiencias fotoelectroquímicas.
- En cuanto a las tres diferentes muestras de ZnO usadas en la fabricación de electrodos, la que mejor resultado dió fue el ZnO R.A. y la presión de prensado y grado de sinterizado más apropiados fueron respectivamente 100 Kg/cm^2 y 96% (33), este último obtenido de sinterizar la pastilla a 1050° c. durante 1 hr.
- Al iluminar los electrodos semiconductores, se obtuvieron las fotocorrientes esperadas, mismas que presentaron una respuesta instantánea al estímulo luminoso.
- En los que respecta a los dos métodos de sensibilización probados, el único que funcionó fue aquel en el que el colorante se adsorbió directamente en el electrodo, obteniéndose claros incrementos en las fotocorrientes.
- La estabilidad observada tanto en el electrodo de ZnO como en las fotocorrientes con respecto al tiempo, puede considerarse bastante buena.

Como se puede apreciar, la parte experimental de esta in--

investigación fue siguiendo una secuencia que abarcó desde la preparación de cada uno de los elementos necesarios para su reali-zación hasta la obtención de los resultados buscados como fin último, es por esto que las conclusiones del mismo van desde simples comprobaciones en el funcionamiento de algunos de estos e-lementos hasta los resultados de las experiencias fotoelectro--químicas de sensibilización.

En resumen, el hecho de haber obtenido los electrodos de -ZnO policristalino y las soluciones acuosas de colorante mediante técnicas sumamente sencillas y económicas, y que los resultados electroquímicos y fotoelectroquímicos obtenidos utilizando-estos elementos fueron altamente satisfactorios, puede considerarse como la aportación más importante del presente trabajo y constituir un punto de partida para la realización de posteriores investigaciones más amplias y metódicas para buscar diversificar y optimizar los resultados aquí reportados.

BIBLIOGRAFIA

LIBROS

1. Bard, A., J. y Faulker, L.R.;
"ELECTROCHEMICAL METHODS";
John Wiley & Sons, New York 1980.
2. Bockris, J. O'M. y Reddy, A.K.H.;
"MODERN ELECTROCHEMISTRY" Vol II;
Plenum Press, New York 1970.
3. Borisov, E. y Piatnova, I.;
"LOS SECRETOS DE LOS SEMICONDUCTORES";
Ed Mir, 2a. Ed., Moscú 1975.
4. Costa, J.M.;
"FUNDAMENTOS DE ELECTRODICA";
Ed. Alhambra, Madrid 1981.
5. Cotton, F.A. y Wilkinson, G.;
"ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY";
John Wiley & Sons 4a. ed., New York 1980.
6. Cusack, N.;
"THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOLIDS";
Logmans, Green and Co., England 1958.
7. Hyde, F. J. J.;
"SEMICONDUCTORES";
Ed. Urmo, Bilbao 1971.
8. Miraglia, C.A.;
"LOS SEMICONDUCTORES Y SUS APLICACIONES";
Ed. Paraninfo, Madrid 1969.
9. Sawyer, D. T. y Roberts, J. L.;
"EXPERIMENTAL ELECTROCHEMISTRY FOR CHEMIST";
John Wiley & Sons, New York 1974.

10. Shalimova, K. V.;
"FISICA DE LOS SEMICONDUCTORES";
Ed. Mir, Moscú 1975.

ARTICULOS

11. Aleshonkov, A. P., Borodkin, V.F; Izv. Vyssh. Uchneb. Zaveb. Khim. Khim. Tekhnol, 17(2), 297 (1974).
12. Bansho, Y, Kawabara, N. y otros; Nippon Kagaku Kaishi, 9, 1712 (1972).
13. Bard, A.J.; Science, 207, 139 (1980).
14. Bard, A.J. y Wrighton, M.S.; J. Electrochem. Soc., 124, 1706 (1977).
15. Bockris, J. O'M. y Uosaki, K.; J. Electrochem. Soc., 124 (1), 98 (1977).
16. Bode, U., Hauffe, Y. y otros; Z. Phys. Chem. (N.F.) 85, 144 (1973).
17. Butler, M.A.; J. Appl. Phys., 48 (5), 1914 (1977).
18. Fredlein, R. y Bard, A.J.; J. Electrochem. Soc., 126 (11), 1892 (1979).
19. Fujishima, A. y Honda, K.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1148 (1971).
20. Fujishima, A y Honda, K.; Nature, 238 (7), 37 (1972).
21. Fu-Ren, F.F., White, H.S. y otros; J. Electrochem. Soc. 127 (2), 518 (1980).

22. Gerisher, H.; J. Electrochem. Soc., 113 (11), 1174 (1966).
23. Gerisher, H.; Photochem. Photobiol., 16, 243 (1972).
24. German, R.M. y Munir, Z.A.; J. Amer. Ceram. Soc., 59 (9-10), 379 (1976).
25. Gomes, W.P. y Cardon, F.; Z. Phys. Chem., 86 (3-6), 330 (1973).
26. Hardee, K.L. y Bard, A.J.; J. Electrochem. Soc., 122 (6), 739 (1975).
27. Hardee, K.L. y Bard, A.J.; J. Electrochem. Soc., 123 (7), 1024 (1976).
28. Hardee, K.L. y Bard, A.J.; J. Electrochem. Soc., 124 (2), 216 (1977).
29. Hauffe, K., Danzmann, H.J. y otros; J. Electrochem. Soc. 117 (8), 2592 (1980).
30. Jaeger, C.D., Fu-Ren, F.F. y Bard, A.J.; J. Am. Chem. Soc., 102 (8), 993 (1970).
31. Laitinen, H.A., Vincent, C.A. y Bednarski, T.M.; J. Electrochem. Soc., 115 (10), 1024 (1968).
32. Manassen, J., Hodes, G. y Cahen, D.; Chemtech, 112 (Feb. 1981).
33. Matsumura, M., Matsudaira, S. y Tsubumura, H.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (3), 415 (1980).

34. Matsumura, M., Nomura, Y. y Tsubumura, H.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 5 (10), 2533 (1977).
35. Memming, R.; Photochem. Photobiol., 16, 325 (1972).
36. Miller, B. y Heller, A.; Nature, 262, 680 (1976).
37. Nagasubramanian, G., Gioda, A.S. y Bard, A.J.; J. Electrochem. Soc., 128 (10), 2158 (1981).
38. Nakato, Y, Shioji, M. y Tsubumura, H.; J. Phys. Chem. 85 (12), 1670 (1981).
39. Pike, G.E. y Seager, C.H.; J. Appl. Phys.; 50 (5), 3414 (1979).
40. Robbins, M.; Solid State Chemistry; A Contemporary Overview, 8, 151.
41. Sastri, M.V.C.; Chem. Age. of India, 29 (2), 85 (1978).
42. Shepard, V.R. y Amstrong, N. R.; J. Phys. Chem. 83 (10), 1067 (1979).
43. Stanescu, L.; Sanielevici, H. y otros; Coloranti "Colorom" Rom., 56, 131 (1974).
44. Takata, M.; Tsubone, D. y Yanagida, H.; J. Am. Ceram. Soc., 59 (1-2), 4 (1976).
45. Tsubumura, H., Matsumura, M. y otros; Nature, 261, 402 (1976).

46. Vilesov, F.I., Zagrubskii, A.A. y Garbuzov, D.Z.; Soviet Phys. sol. state, 5 (7), 1460 (1964).
47. Watanabe, T., Fujishima, A. y otros; Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (1), 8 (1976).
48. Yamada, H., Amamiya, T. y Tsubumura, H., Chem. Phys. Lett., 56 (3), 591 (1978).
49. Yamase, T., Gerisher, H. y otros; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82 (10), 1041 (1978).
50. Yusuke, M., Misumasa, I. y Yasuchi, H.; J. Mat. Sci., 12 (11), 2347 (1977).

MONOGRAFIAS, SEMINARIOS, CONFERENCIAS Y TESIS

51. Bemski, G.; "Semiconductores"; Serie Física, Monografía Nº 6, Depto. de Asuntos Científicos, Sria. General de la O.E.A., Washington 1970.
52. Castro A., C.M.; Comunicación Personal, Facultad de Química U.N.A.M., 1980.
53. Castro A., C.M.; "Fotoelectroquímica"; D.E.Pg., Facultad de Química U.N.A.M., 18 de febrero 1982.
54. Castro A., C.M.; Tesis "Estudio de Propiedades Fotoelectroquímicas en semiconductores"; D.E.Pg., Facultad de Química U.N.A.M., 1981.
55. Podestá, J.J.; Comunicación Personal, Facultad de Química U.N.A.M., 1980.

56. Tejada C., S., Cuevas O., H y Rius de R., M.; "Relación entre la susceptibilidad magnética y el tamaño de partícula en polvos industriales de ZnO"; XV Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Soc. Química de México, 1980.

57. Tremillón, B.; "Un nuevo dominio de la electroquímica analítica: Fotoelectroquímica" D.E.Pg, Facultad de Química U.N.A.M. 8 y 10 diciembre 1981.

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a quien con su constante apoyo hizo posible la realización de este trabajo: Dra. Madeleine Rius de Riepen.

Asímismo agradecer a mi asesor M. en C. Mauricio Castro Acuña y al Dr. Juan Genescá Llongueras por sus ideas y consejos durante el desarrollo de todo el proyecto.

Por último y de una manera muy especial, quiero expresar - mi más sincero agradecimiento a mi prima Ale por su cooperación en la mecanografía y a mis amigos Carlos y Rosi por su ayuda en la elaboración de los esquemas de esta tesis.