

24. 30



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS DEL PENTOXIDO DE VANADIO**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**AIDA JUDITH GANDARA TOVAR**

**1 9 8 7**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I CONCEPTOS BASICOS</b>	
TEORIA DE BANDAS	4
CONDUCTORES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES	6
MECANISMO DE CONDUCTIVIDAD EN LOS SEMICONDUCTORES	8
CLASIFICACION DE SEMICONDUCTORES	8
SEMICONDUCTORES INTRINSECOS Y EXTRINSECOS	10
CARACTERISTICAS DE LOS SEMICONDUCTORES	14
ESTADISTICA DE FERMI-DIRAC	17
DOBLAMIENTO DE LAS BANDAS Y REGION DE CARGA ESPACIAL EN SEMICONDUCTORES	18
<b>CAPITULO II ELECTROQUIMICA</b>	
CELDA ELECTROQUIMICAS	23
EL POTENCIAL ES UNA EXPRESION DE LA ENERGIA DEL ELECTRON	31
PILAS GALVANICAS	32
POTENCIALES DE INTERFASE	33
DIFERENCIAS DE POTENCIAL ENTRE FASES DE DISTINTA COMPOSICION	35
POTENCIAL DE UN ELECTRODO AISLADO	36
LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS. ESTADO ESTACIONARIO	38
- ELECTROLISIS Y LEYES DE FARADAY	38
- LEYES DE FARADAY	39
- REACCIONES QUIMICAS Y ELECTROQUIMICAS	41
- LA VELOCIDAD DE UNA REACCION ELECTROQUIMICA	42
- CURVAS DE POLARIZACION	42
- POLARIZACION OHMICA	44
- PROCESOS TRANSITORIOS Y ESTACIONARIOS	46
- ORDEN DE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS	46
- REACCIONES SIMPLES Y COMPLEJAS	47
- TEORIA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA PARA REACCIONES SIMPLES	48
- SIGNIFICADO DE LA PENDIENTE DE TAFEL PARA REACCIONES	

<b>SIMPLES</b>	<b>54</b>
- FORMAS DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD	<b>55</b>
<b>FOTOELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES</b>	<b>57</b>
- EFECTO DEL ELECTROLITO	<b>60</b>
- CONFIGURACION DE CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS	<b>63</b>
- VENTAJAS Y PROBLEMAS DE LAS CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS	<b>66</b>
<b>CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
<b>PREPARACION DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO</b>	<b>68</b>
<b>ESTUDIO EN OSCURO</b>	<b>69</b>
<b>ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL</b>	<b>70</b>
<b>ESTUDIO CON ILUMINACION</b>	<b>70</b>
<b>ESTUDIO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL</b>	<b>71</b>
<b>BREVE ESTUDIO EN OSCURO PARA UN CONDUCTOR</b>	<b>71</b>
<b>CAPITULO IV TECNICAS Y MATERIALES EMPLEADOS</b>	
<b>SINTERIZADO</b>	<b>73</b>
<b>VOLTAMETRIA CICLICA</b>	<b>75</b>
<b>MATERIALES MONOCRISTALINOS Y POLICRISTALINOS</b>	<b>78</b>
<b>PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DEL <math>V_2O_5</math></b>	<b>81</b>
<b>DESCRIPCION Y CARACTERISTICAS DEL EQUIPO</b>	<b>82</b>
<b>CONSTRUCCION DEL ELECTRODO DE REFERENCIA</b>	<b>82</b>
<b>CONFIGURACION DE LA CELDA DE TRABAJO</b>	<b>84</b>
<b>ELECTROLITO SOPORTE</b>	<b>84</b>
<b>POTENCIOSTATO</b>	<b>86</b>
<b>SPUTTERING</b>	<b>90</b>
<b>CAPITULO V ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	
<b>CARACTERISTICAS DE LOS ELECTRODOS EN ESTUDIO</b>	<b>92</b>
<b>ESTUDIO EN OSCURO</b>	<b>93</b>
<b>ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL</b>	<b>105</b>
<b>ESTUDIO CON ILUMINACION</b>	<b>109</b>
<b>ESTUDIO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL</b>	<b>122</b>
<b>BREVE ESTUDIO EN OSCURO PARA UN CONDUCTOR</b>	<b>130</b>
<b>CAPITULO VI CONCLUSIONES</b>	
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>134</b>

## INTRODUCCION

Sobre la naturaleza del presente trabajo, puede decirse que es de carácter experimental y, como tal, se respalda en la investigación. El objetivo primordial de la realización del trabajo fué saber si el pentóxido de vanadio podía clasificarse como un material semiconductor, además de conocer más acerca de sus propiedades electroquímicas. Para ello, se recurrió primero a la investigación bibliográfica, no encontrándose trabajos que sirvieran de apoyo para arrancar el estudio experimental; por lo que se decidió utilizar uno de los métodos generales para obtener información del comportamiento electroquímico de cualquier material; el método al que se hace referencia es la voltametría cíclica, que en la forma particular aquí utilizada, consistió en variar el potencial en la celda mediante una fuente de poder y un potencióstato, éste último es un programador con el cual se puede modificar el potencial de forma controlada, para así obtener como resultado la corriente y, de esta forma, poder efectuar un análisis.

Una de las características más importantes de un material semiconductor es que fotoconduce, esto es, los electrones externos de un átomo de este material son excitados mediante la acción de la luz y esto produce una fotocorriente, lo que implica la conversión directa de energía solar en energía eléctrica a este fenómeno se le conoce como efecto fotovoltaico.

Conociendo entonces la característica más importante de un semiconductor y habiendo elegido la técnica o método experimental, se efectuaron voltametrías en oscuro y bajo iluminación para comparar las respuestas, ya que se espera que en las voltametrías efectuadas con iluminación la corriente obtenida sea mayor que en aquellas efectuadas en oscuro, si es que se trata de un material semiconductor.

Este trabajo incluye también otros estudios con el fin de saber más sobre las características electroquímicas del pentóxido de vanadio; tal es el caso del estudio del control difusional, en una celda electroquímica es importante saber si el control difusional es ejercido por el electrodo de trabajo (en este caso se trata de un electrodo de pentóxido de vanadio), o por los iones que constituyen la solución electrolítica.

También se efectuaron voltametrías con electrodos de pentóxido de vanadio tratados superficialmente, esto es, en la superficie del electrodo se depositó un material conductor, con el fin de saber si la solución penetra al seno del electrodo y además ver si existen modificaciones en la corriente obtenida.

Por último se realizó un breve estudio con la misma técnica, utilizando como electrodo de trabajo un conductor; con el fin de analizar las respuestas del conductor y del pentóxido de vanadio, y así poder conocer las diferencias existentes en el comportamiento electroquímico entre un semiconductor y un conductor.

Entre las conclusiones más importantes obtenidas figuran las siguientes: la respuesta del pentóxido de vanadio ante un cambio de potencial en la celda es lenta, el pentóxido de vanadio puede clasificarse como un semiconductor extrínseco tipo n y por lo que se refiere al control difusional, se observó que éste es ejercido por el electrodo.

## CAPITULO I

## CONCEPTOS BASICOS

Se ha encontrado que la teoría de bandas es muy útil para la descripción de fenómenos fisicoquímicos en semiconductores.

Los materiales, de acuerdo a su conductividad eléctrica se clasifican en conductores, semiconductores y aislantes.

Los portadores de carga en un semiconductor, son los electrones y los huecos, éstos últimos son entidades positivas.

Estos portadores de carga se rigen por la estadística de - - Fermi-Dirac. De acuerdo a la concentración de huecos y electrones, los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos.

Cuando se pone en contacto un semiconductor con otro material, y existe transferencia de carga entre ellos, se observa un doblamiento de las bandas, en el semiconductor.

## TEORIA DE BANDAS

Las reglas de la mecánica cuántica han conducido a la bien verificada — cuantificación de niveles de energía (Fig. I.1), y a la determinación de las energías que deben poseer los electrones de un átomo cualquiera. Cada elemento de acuerdo con su carga nuclear y con el número de electrones, posee un esquema característico de niveles de energía.

El concepto de niveles de energía se aplica también a moléculas y sólidos pero con ciertos refinamientos. Consideremos, por ejemplo, una molécula que — consista de dos átomos idénticos; en este caso, los niveles electrónicos de cada átomo se desdoblán dando lugar a dos estados, cada uno con energía algo diferente del nivel atómico original. Este resultado indica que en un conjunto de átomos se originan nuevos estados de energía. En general, para  $N$  átomos se tendrá una separación en  $N$  estados por cada nivel. Algunos de estos estados — pueden ser degenerados, pero el número total se conserva. De la combinación — lineal simétrica y antisimétrica de los orbitales atómicos se obtendrán los niveles de menor y mayor energía respectivamente.

Si pensamos en un orden de  $10^{23}$  átomos, los niveles estarán tan próximos que podremos considerar la región de unión como un continuo. De esta manera, los estados discretos de energía atómica son sustituidos por una región que se denomina BANDA DE ENERGÍA.

La separación de los niveles se debe a la sobreposición de las nubes electrónicas. El grado de sobreposición depende de la distancia interatómica de equilibrio característica de cada material y determina las propiedades del sistema. (5)

Es importante aclarar que los electrones en los niveles de menor energía tienen poca extensión orbital y, por consiguiente, no se superponen en presencia de muchos átomos. En los sólidos, estos niveles conservan su identidad y ni presentan estructuración en bandas ni afectan las propiedades de enlace, — conductividad y/o fotoconductividad del material.

Se considera que existen dos bandas donde pueden encontrarse los electrones más externos o de valencia: la BANDA DE VALENCIA (B.V.) y la de CONDUCCIÓN (B.C.). 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 por electrones. Como su nombre lo dice, ésta última es donde se lleva a cabo la conducción de electrones.

Se debe hacer énfasis, en el hecho de que el ancho de la banda no depende



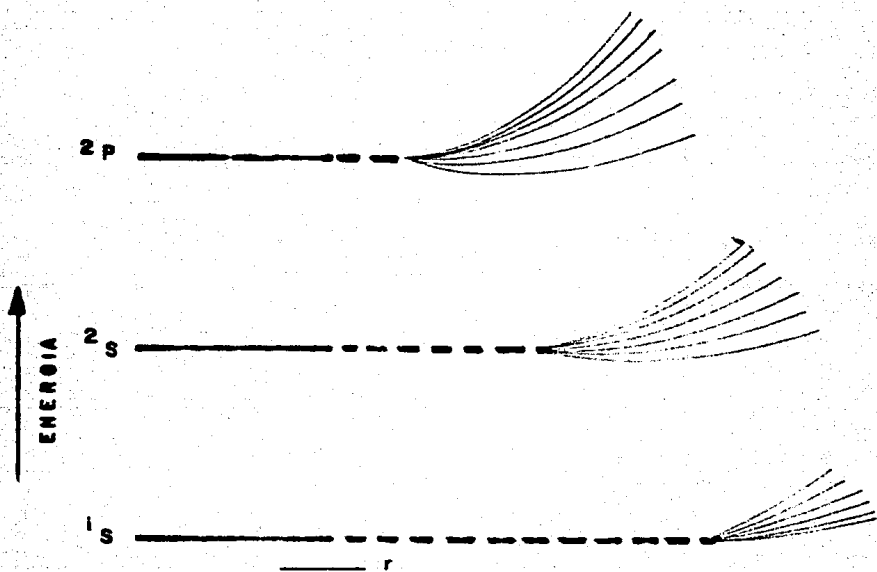


Figura. 1.1. FORMACION DE BANDAS DE ENERGIA EN UN SOLIDO CON 7 ATOMOS. NIVELES DE ENERGIA DE ATOMOS AISLADOS QUE FORMAN BANDAS DE ENERGIA PARA SEPARACIONES MENORES. (r) REPRESENTA LAS SEPARACIONES INTERATOMICAS.

del número de átomos  $N$ . Cuando  $N$  aumenta, solo se incrementa el número de niveles energéticos en la banda, haciendo que ésta se vuelva más compacta.

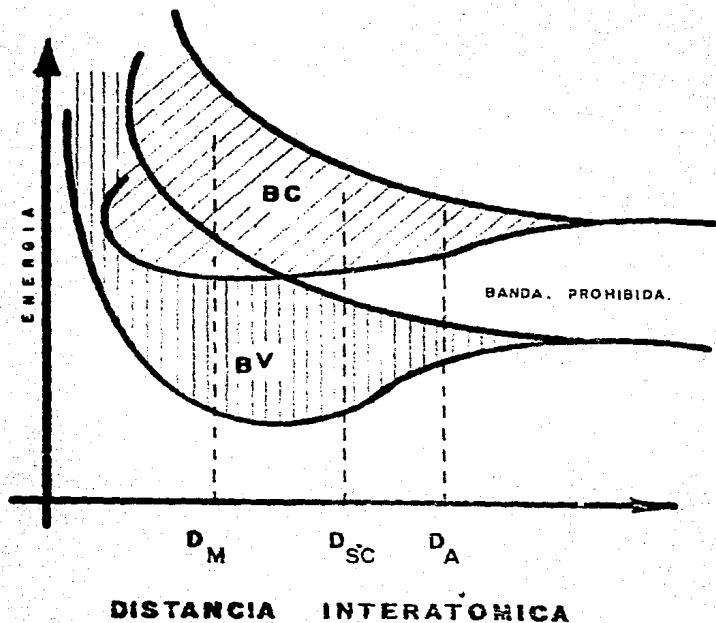
### CONDUCTORES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES

En el caso de los metales, la distancia interatómica de equilibrio es tal que las bandas de valencia y conducción se encuentran sobrepuestas, los electrones pueden desplazarse fácilmente y el material presenta alta conductividad, (Fig. 1.2). La resistividad de los metales es relativamente pequeña ( $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  ohm-cm).

Por otra parte, en los aislantes o dieléctricos, la distancia interatómica ( $d_A$ ) es tal que las bandas no se encuentran en contacto y aparece una región de energías no permitidas al electrón o BANDA PROHIBIDA. De esta manera los electrones requieren de energía para trasladarse al nivel de conducción y, en condiciones normales, la resistividad de estos materiales es alta (mayor de  $10^{10}$  ohm-cm).

Los semiconductores se encuentran en una situación intermedia entre las descritas anteriormente. La banda prohibida en los semiconductores tiene un valor entre 0.5 a 3.5 eV en la mayoría de los casos. La resistividad de estos materiales se encuentra entre  $10^{-4}$  y  $10^{10}$  ohm-cm.

La importancia de los semiconductores no radica solamente en que se encuentran en una situación intermedia entre los metales y los aislantes. Se debe en gran parte a su gran versatilidad y variabilidad, ya que un mismo semiconductor puede comportarse como un buen conductor o como un aislante. Esto depende de pequeños cambios en la temperatura, en la intensidad de la luz o en la humedad del aire. Modificando estas variables, la resistividad eléctrica de los semiconductores varía notablemente. Esto se debe a que mediante excitación térmica o luminosa, es posible promover electrones de la banda de valencia, hacia la de conducción y así aumentar la conductividad. A diferencia de los metales, la resistividad eléctrica de estos materiales, disminuye al aumentar la temperatura. (3)



**Figura. 1.2.** DIAGRAMA DE BANDAS MOSTRANDO LA DISTANCIA INTERATÓMICA PARA UN METAL ( $D_M$ ), UN SEMICONDUCTOR ( $D_{SC}$ ) Y UN AISLANTE ( $D_A$ ).

## MECANISMO DE CONDUCTIVIDAD EN LOS SEMICONDUCTORES

Como ya se dijo anteriormente, la conducción en un semiconductor se debe en gran parte a los electrones de la banda de conducción que son excitados desde la banda de valencia y quedan libres para que se produzca el transporte de carga. Un electrón excitado en la banda de conducción es una de las clases de portadores de carga que pueden hallarse en un semiconductor. El electrón que se libera de un enlace covalente deja un estado vacío (que puede verse igualmente como un estado vacante positivo), el cual a su vez puede ser ocupado por un electrón vecino. Esta carga positiva se desplaza en la banda de valencia, se denomina hueco y constituye la otra clase de portador de carga que puede existir en un semiconductor. Su desplazamiento es en sentido contrario al del electrón, (Fig. 1.3).

El movimiento aparente de un hueco es, en realidad, el resultado del movimiento de muchos electrones. Es unicamente por razón de simplificación que se define esta partícula ficticia. (5).

### CLASIFICACION DE SEMICONDUCTORES

Debido a la gran variedad de materiales semiconductores que existen (desde elementos simples hasta compuestos químicos complejos) las formas de agruparlos son diversas.

Con respecto al número de elementos diferentes que componen el semiconductor se clasifican: elementos (Sb, Ge, Si); compuestos binarios ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ); compuestos ternarios ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{AgBiS}_2$ ,  $\text{MgTiO}_4$ ).

De acuerdo con la estructura química los podemos clasificar en:

Elementos	Ge, Si, Se, Sn.
Compuestos intermetálicos	GaAs, AlSb, InSb.
Oxidos metálicos	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_2$ .
Sulfuros metálicos	PbS, CdS.
Oxidos metálicos tipo mineral	$\text{MgTi}_2\text{O}_4$ , $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .

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 al transporte de iones, pero debido a su inestabilidad son poco empleados. En el segundo caso los portadores de carga, son los electrones y los huecos.

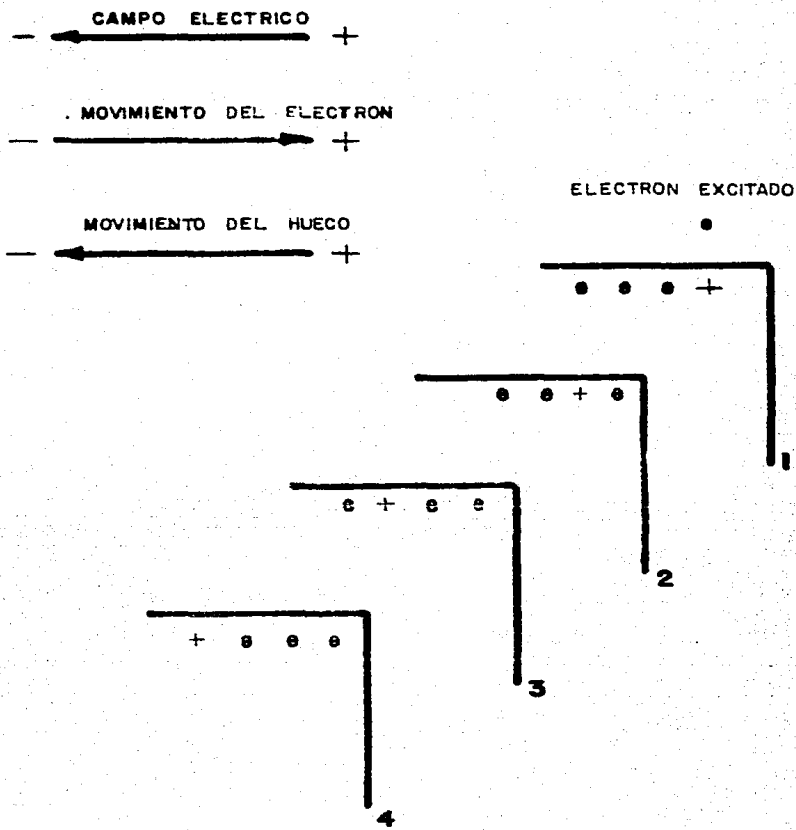


Figura. 1. 3.

CONDUCTIVIDAD EN SEMICONDUCTORES.

## SEMICONDUCTORES INTRINSECOS Y EXTRINSECOS

Cuando un semiconductor conduce electricidad unicamente debido al movimiento de los electrones excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción se forma la misma cantidad de huecos que de electrones libres. En este caso se denomina semiconductor intrínseco (cristales extremadamente puros). La conductividad de estos materiales suele ser muy baja debido a que la concentración de portadores libres es muy pequeña. A temperatura ambiente, la concentración de electrones libres y huecos en el silicio es aproximadamente  $10^{10}/\text{cm}^3$  mientras que para un metal es del orden de  $10^{22}/\text{cm}^3$ .

Para tal semiconductor la concentración de huecos ( $p$ ) en la banda de valencia, es igual a la concentración de electrones ( $n$ ) en la banda de conducción, y ambas clases de portadores contribuyen a la corriente eléctrica (corriente intrínseca), es decir, la densidad de corriente eléctrica bajo un campo eléctrico aplicado se compone de igual número de cargas positivas y negativas.

$$\vec{j} = ne (u_e + u_h) \vec{F} \dots\dots\dots(I.I)$$

En donde:

$\vec{j}$  = densidad de corriente.

$n$  = concentración de electrones (número/ $\text{cm}^3$ ) en el sólido

$e$  = carga eléctrica del electrón

$u_e, u_h$  = movilidad del electrón y del hueco respectivamente.

$\vec{F}$  = campo eléctrico aplicado

Las propiedades físicas de algunos semiconductores se alteran sensiblemente por la presencia de átomos de elementos distintos del constituyente básico, que se denominan impurezas.

Esto se debe a que dichas impurezas alteran drásticamente la concentración de portadores libres. Estos semiconductores se denominan extrínsecos; en estos materiales la concentración de electrones y de huecos son cantidades diferentes.

Dentro de las impurezas podemos encontrar dos clases; las donadoras, las cuales producen electrones adicionales que quedan sin enlazar, y las aceptoras que generan huecos. Para ilustrar lo anterior, existe un ejemplo sencillo que consiste en la introducción de un elemento de valencia +3 (por ejemplo boro) o un elemento de valencia +5 (por ejemplo fósforo), en la red tetracoordi

nada del silicio. (Fig. I.4)

En esta figura puede observarse que en el caso del boro, un enlace queda incompleto, generándose en este punto un hueco o entidad positiva. En este caso se dice que la impureza es aceptora. Por otra parte, el átomo de fósforo posee un electrón en exceso el cual queda débilmente ligado; este electrón, al recibir energía térmica o luminosa es capaz de desprenderse y desplazarse libremente por el cristal. La concentración de electrones aumenta y por ello, este tipo de impureza se denomina donadora, para indicar su carácter donador de electrones. (1)

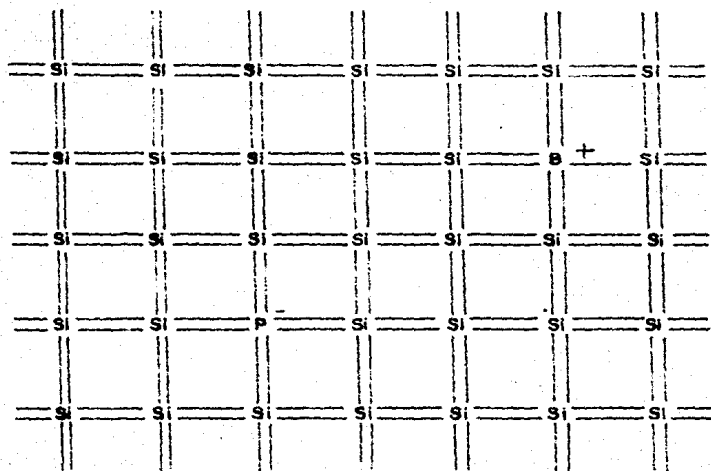
Si la impureza es aceptora, origina un nuevo nivel energético en la zona prohibida denominado nivel de estados aceptores  $E_a$  y se localiza ligeramente por encima del límite superior de la banda de valencia, (Fig. I.5).

Los electrones requieren poca energía para trasladarse a este nivel, dejando huecos en la banda de valencia. La conductividad del material se realiza entonces básicamente por huecos y el semiconductor se denomina extrínseco tipo p o simplemente tipo p.

En el caso de tratarse de impurezas donadoras, el nivel formado en la banda prohibida se denomina nivel de estados donadores  $E_d$ , y se encuentra un poco por debajo del límite inferior de la banda de conducción. Los electrones excitados se trasladan fácilmente al nivel superior de energía convirtiéndose así en portadores libres. De esta manera la conductividad es esencialmente del tipo electrónico y el material se denomina extrínseco tipo n.

En los semiconductores extrínsecos, a los portadores que se encuentran en mayor cantidad se les conoce como mayoritarios y a los otros minoritarios. En el caso de un semiconductor tipo n, los electrones serán los portadores mayoritarios y los huecos los minoritarios. Mas adelante se verá que son los portadores minoritarios los que juegan el papel principal en los fenómenos fotoeléctroquímicos. (5)

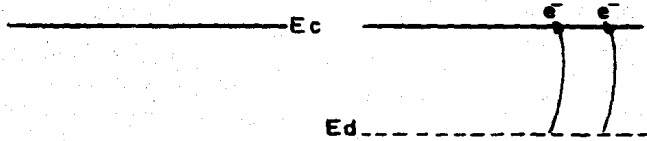
En algunos casos, defectos estequiométricos en la red cristalina causan el mismo efecto que la adición de impurezas. Un ejemplo de ello es el caso del  $ZnO$ , donde un exceso de átomos de Zn colocados intersticialmente en la red, generan un exceso de electrones y dan un carácter tipo n a este material.



**Figura. 1.4** ESQUEMA BIDIMENCIONAL DE LA RED CRISTALINA DE SILICIO.  
**P** REPRESENTA UNA IMPUREZA DONADORA (FOSFORO) y **B** UNA IMPUREZA ACEPTADORA (BORO).

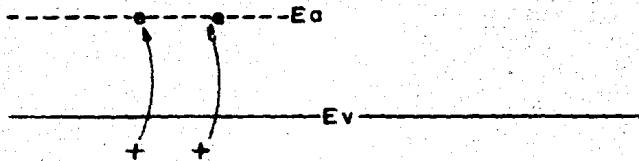


## BANDA DE CONDUCCION



NIVEL DE IMPUREZAS DONADORAS

NIVEL DE IMPUREZAS ACEPTORAS



## BANDA DE VALENCIA

BANDA PROHIBIDA  
↑  
ENERGIA

FIG. 1.5 INTRODUCCION DE IMPUREZAS

## CARACTERÍSTICAS DE LOS SEMICONDUCTORES

**RESISTIVIDAD.** Los semiconductores tienen un coeficiente de temperatura - negativo, a diferencia del de los metales que es positivo. Esto se debe a que al aumentar la temperatura de un semiconductor, aumenta la cantidad de portadores libres al formarse los pares electrón-hueco, disminuyendo de esta manera - la resistividad del material. En el caso de los metales, el aumento de la temperatura podría causar el mismo efecto, sin embargo debido a la alta densidad electrónica, los electrones absorben la energía y empiezan a vibrar en forma - desordenada, lo que provoca colisiones produciendo un aumento en la resistividad.

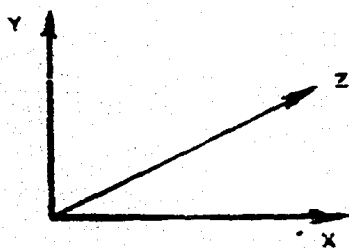
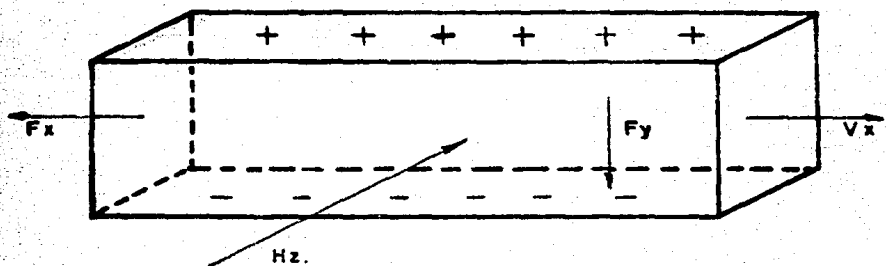
**EFFECTO TERMOELECTRICO.** Cuando se calienta una unión semiconductor-metal o semiconductor-semiconductor, el aumento de temperatura produce un desplazamiento de portadores hacia el lado frío. Esto provoca que el lado frío adquiere una carga contraria a la de la unión caliente, produciendo una fuerza electromotriz (fem), que se opone al mencionado desplazamiento de portadores y se conoce como fem de Seebeck.

**EFFECTO HALL.** El movimiento de los portadores de carga adquiere nuevas características en presencia de un campo magnético. En el estudio de estas características se emplea un filamento de un sólido al que se aplica un campo eléctrico  $F$  en sentido longitudinal y un campo magnético  $H$ , perpendicular a  $F$ . Como consecuencia se produce en el filamento un voltaje en dirección perpendicular a las direcciones de  $F$  y  $H$ , (Fig. I.6). Este voltaje se llama voltaje - Hall y es un efecto de suma utilidad en la física de los semiconductores, porque permite estudiar directamente la concentración de los portadores de carga y su signo.

La medida de este campo eléctrico  $F_y$  nos da la concentración de electrones  $n$ . El campo eléctrico será negativo cuando los portadores de carga estén constituidos por electrones (semiconductores tipo  $n$ ), y positivo cuando estén constituidos por huecos (semiconductores tipo  $p$ ).

**FOTOEFFECTOS.** Los semiconductores intrínsecos absorben cuantos de luz cuya energía es igual o mayor a la de la banda prohibida, originándose como consecuencia pares de electrones y huecos. La medida de absorción, en función de la longitud de onda, permite una evaluación independiente del ancho de la banda prohibida  $E_g$ , ya que la absorción se ajusta a la siguiente ecuación:

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = E_g \dots\dots\dots(I.2)$$



**Figura. 1.6. EFECTO HALL.**  
**CAMPO ELECTRICO APLICADO EN DIRECCION**  
 **$x(F_x)$ . Y UN CAMPO MAGNETICO EN DIRECCION**  
 **$z(H_z)$ . PRODUCIENDO UN CAMPO ELECTRICO  $F_y$ .**

Donde:

- E = energía del fotón
- h = constante de Plank
- $\nu$  = frecuencia
- c = velocidad de la luz
- $\lambda$  = longitud de onda
- $E_g$  = energía de la banda prohibida

En los semiconductores extrínsecos se observan otras absorciones debido a la existencia de estados donadores o aceptores localizados. Las absorciones en este caso, corresponden a la promoción de un electrón del estado donador o aceptor a las bandas de conducción y de valencia. Un valor común de la energía de ionización de un estado donador es 0.05 eV, lo que implica una absorción en la región infrarrojo.

Además de la absorción de luz, se observa también en ciertos casos, el fenómeno de la emisión de luz llamado luminiscencia. Este fenómeno ocurre por la recombinación de electrones y huecos, y la longitud de onda de la emisión depende de la transición electrónica del proceso. La luminiscencia puede observarse en una variedad de semiconductores, principalmente en semiconductores compuestos, por ejemplo, el SCD, PGa, ZnO, y otros. La longitud de onda de la luz emitida varía en una escala muy extensa, de 3300 a 165000 Å. La eficiencia de las emisiones, definida como el cociente entre la energía emitida y la energía necesaria para la excitación, es de un porcentaje muy elevado, y llega a alcanzar el 80% en el caso del AsCa.

La fotoconductividad es una forma de conductividad eléctrica que se añade a la normal y que se origina bajo la influencia de la luz.

Cuando la iluminación es constante se produce una concentración de portadores de carga que se recombinan continuamente y conducen a un estado de equilibrio. En este estado, el incremento de la conductividad original puede ser apreciable y se observa fácilmente. La fotoconductividad se presenta a la detección de fotones que tengan una energía correspondiente a la de la banda prohibida. En el caso del SbIn, el ancho de su banda prohibida lo hace un excelente detector de la luz infrarroja.

El término recombinación denota un retorno del semiconductor a su estado de equilibrio.

## -ESTADISTICA DE FERMI - DIRAC

De consideraciones anteriores es fácil deducir que la concentración de e lectrones y huecos dependerá, en ausencia de impurezasceptoras o donadoras, de dos factores: situación relativa de las bandas de energía y energía suministrada al sistema. El modelo que a continuación se presenta, es válido tanto para excitación térmica como para excitación luminosa.

En un sólido la distribución de los electrones en los diferentes niveles energéticos, está gobernada por la estadística de Fermi - Dirac.

De esta estadística se obtiene la función de distribución de Fermi - Dirac. Esta función establece que para un sistema de partículas de cierta clase, en equilibrio termodinámico y con fuerzas de interacción poco apreciables, la probabilidad  $F(E)$  de que el nivel con energía  $E$  se encuentre ocupado, está dada por la ecuación:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/KT}} \quad \dots \dots \dots (I.3)$$

Donde:

$K$  = constante de Boltzman

$T$  = temperatura absoluta

$E_F$  = Energía de Fermi. (Potencial electroquímico de los electrones)

El nivel que posee la energía de Fermi, se denomina nivel de Fermi y, de la ecuación anterior se puede ver que para este nivel, la probabilidad  $F(E)$  es  $\frac{1}{2}$ .

De la ecuación (I.3) también se observa que:

$$\lim_{T \rightarrow 0^\circ K} F(E) = 1$$

$$E < E_F$$

$$\lim_{T \rightarrow 0^\circ K} F(E) = 0$$

$$E > E_F$$

Lo anterior significa que niveles con energías menores a la del nivel de Fermi tienen una probabilidad alta de encontrarse ocupados y, que niveles con energías mayores suelen estar desocupados.

Si  $F(E)$  es la probabilidad de que el nivel con energía  $E$  esté ocupado por electrones, entonces la probabilidad de que dicho nivel esté ocupado por huecos es:

$$Fh(E) = 1 - F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E_F - E)/KT}} \dots\dots\dots (I.4)$$

Considerando que a la temperatura del cero absoluto F(E) es cero en Ec y F(E) = 1 en Ev, por lo tanto todos los electrones estarán en Ev. En un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi se encontrará siempre prácticamente en el centro de la banda prohibida, Fig.(1.7). Aún aumentando la temperatura permanecerá ahí, pues el número de electrones en la banda de conducción y el número de huecos en la banda de valencia será siempre idéntico.

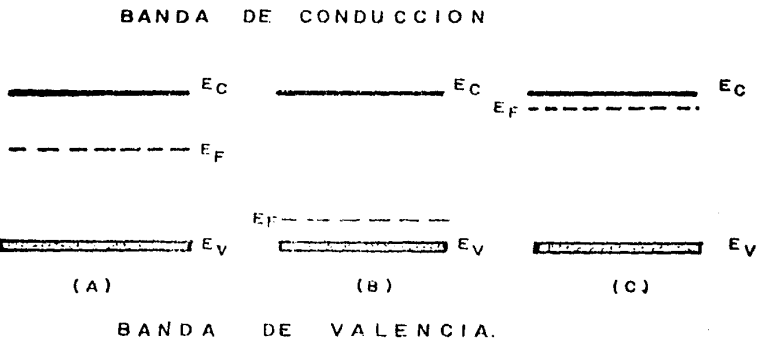
Para los semiconductores extrínsecos el nivel de Fermi no se encuentra a la mitad de la banda prohibida, sino desplazado según el tipo de material. Los semiconductores tipo n tienen el nivel de Fermi cercano a la banda de conducción debido a que los electrones del donador se localizan en Ed, mientras que para materiales tipo p el nivel de Fermi estará cercano a la banda de valencia por el nivel Ea de los aceptores, Fig. (I.7).

**DOBLAMIENTO DE LAS BANDAS Y REGION DE CARGA ESPACIAL EN SEMICONDUCTORES**

Hasta este momento se ha considerado que el semiconductor se encuentra en equilibrio térmico, que no circula por él ninguna corriente ni se somete al efecto de un campo eléctrico o magnético; tampoco se han considerado efectos de superficie. En estas condiciones, tanto las bandas como el nivel de Fermi se representan por líneas horizontales (Fig. I.8a) y se denomina esta situación como "estado de banda horizontal". Un ejemplo de este caso sería el de un semiconductor en el vacío.

Ahora bien, si se supone el semiconductor en contacto con otro material, ya sea un metal o una solución electrolítica, se formará una doble capa. La doble capa consiste en cargas de signo contrario acumuladas en ambas fases. En el sistema semiconductor-electrolito también deben 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 llamada "potencial interno" o de Galvani; el cual resulta de la suma del potencial generado por la separación de cargas (potencial de Volta) mas el debido a la orientación de los dipolos (potencial de superficie).

En el caso de una intercara metal-electrolito, al aplicar una carga negativa al metal, los electrones fluyen libremente hacia la intercara concentrándose allí si se supone que no hay transferencia de carga. En el caso de un -



**Figura. 1.7.** POSICION DEL NIVEL DE FERMÍ ( $E_F$ ) EN UN SEMICONDUCTOR INTRINSECO (A) UN SEMICONDUCTOR TIPO P (B) Y UN SEMICONDUCTOR TIPO N (C)

semiconductor, la concentración de electrones es mucho más baja y el movimiento de éstos más restringido. Así, el semiconductor se comporta como un electrolito diluido donde la zona de carga, en vez de ser una estrecha región en la superficie, constituye una zona de varios Angstroms de carga difusa, denominada región de carga espacial.

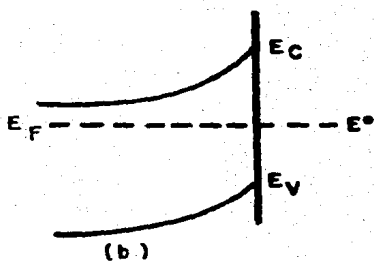
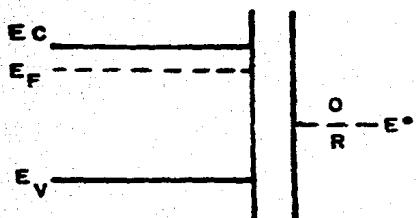
En caso de haber transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito (o el metal), los niveles de Fermi de ambos materiales tenderán a igualarse. En el interior del semiconductor, esto es, fuera de la región de carga espacial, la posición relativa del nivel de Fermi respecto a las bandas de valencia y conducción, permanecerá inalterada. Sin embargo, en la región de carga espacial se producirá un doblamiento de las bandas, (Fig. 1.8b), que representa el campo eléctrico allí formado. Este doblamiento genera una barrera energética que se opone a la libre transferencia de carga, denominada Barrera de Schottky.

Al poner en contacto un semiconductor con un metal o un electrolito, se puede crear alguno de los siguientes casos:

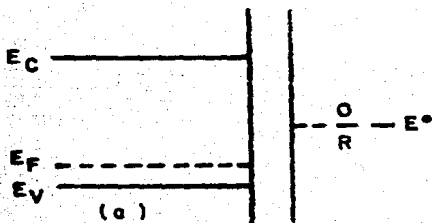
- a) Formación de una región de acumulación: en la región de carga espacial aumenta la concentración de portadores mayoritarios respecto a la concentración en el interior del semiconductor.
- b) Formación de una capa de empobrecimiento: la concentración de portadores mayoritarios disminuye en la región de carga espacial.
- c) Formación de una región de inversión: los portadores minoritarios se acumulan en la región de carga espacial, volviéndose mayoritarios e invirtiendo las características del material.



SEMICONDUCTOR TIPO N



SEMICONDUCTOR TIPO P



REGION DE CARGA ESPACIAL

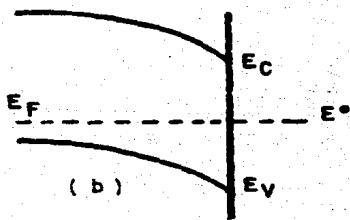


Figura. 1.8. Doblamiento de las bandas que representa el campo eléctrico generado al poner en contacto un semiconductor con una solución que contiene un par redox (O/R).

A la izquierda se representa la situación antes de haber contacto (potencial de banda horizontal). En (b), después del contacto y alcanzarse el equilibrio  $E_F = E^\circ$ .

## CAPITULO II

## ELECTROQUIMICA

Básicamente una celda electroquímica está constituida por dos electrodos y un electrolito. Uno de los conceptos más importantes en una celda electroquímica es el potencial.

En la interfase electrodo-electrolito ocurren reacciones químicas que en la mayoría de las ocasiones están constituidas de varias etapas y es por ello que es importante estudiar la cinética de los procesos. Otro proceso importante es la transferencia de masa, la cual puede ocurrir por difusión, convección o mediante migración iónica.

Es importante conocer las leyes de Faraday, porque con ellas podemos conocer la relación entre la cantidad de electricidad y la masa de sustancias consumidas o producidas en los electrodos. Las reacciones electroquímicas son heterogéneas ya que ocurren en una interfase.

Una de las características más importantes de los semiconductores, es que al ser iluminados conducen energía eléctrica; y de este estudio se encarga la fotoelectroquímica; esto es la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica.

## CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Una celda electroquímica incluye dos interfases, en cada una de las cuales un conductor electrónico se encuentra en contacto con un conductor iónico (o electrolito)<sup>1</sup>. (Fig. II.1).

El conductor electrónico llamado electrodo, es generalmente un metal o un semiconductor. El conductor iónico, como sugiere el término, es un material que contiene iones móviles.

Las celdas electroquímicas se clasifican en:

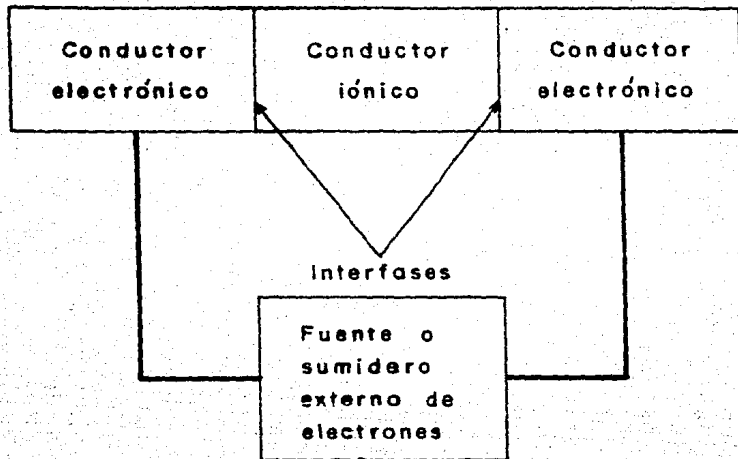
Celda galvánica o pila: Si se emplea para generar energía eléctrica a partir de una reacción química, (Fig. II.2).

Celda electrolítica: Cuando se suministra energía eléctrica de una fuente externa con el fin de producir una reacción química (Electrólisis). Fig.II.3).

Los electrodos constituyen una fase muy importante dentro de una celda -- porque son éstos los que conducen la corriente al interior del electrolito y -- fuera del mismo mediante movimiento electrónico. En la otra fase, el electrolito, el movimiento de cargas se efectúa por iones.

Una reacción química global que tiene lugar en la celda, realmente está formada por dos medias reacciones independientes, las cuales describen los cambios químicos reales en los dos electrodos; y por convención al electrodo en el que se produce la reducción química se le denomina cátodo, y al electrodo en donde se produce la oxidación se le denomina ánodo. El signo negativo (-) se emplea siempre para indicar la fuente de electrones y, aunque esto es invariable, no significa que el ánodo sea siempre negativo y el cátodo siempre sea positivo. Puesto que la oxidación siempre ocurre en el ánodo y sirve, por lo tanto, como fuente de electrones, el ánodo en una celda galvánica siempre es --

1. El término electrolito se usa en electroquímica para designar no solo a un medio dotado de conductividad iónica a través del que se pasa electricidad, -- sino también a las sustancias que, cuando se disuelven o funden, dan origen a un medio conductor.



**Fig. II. 1. Partes esenciales de un sistema electroquímico.**

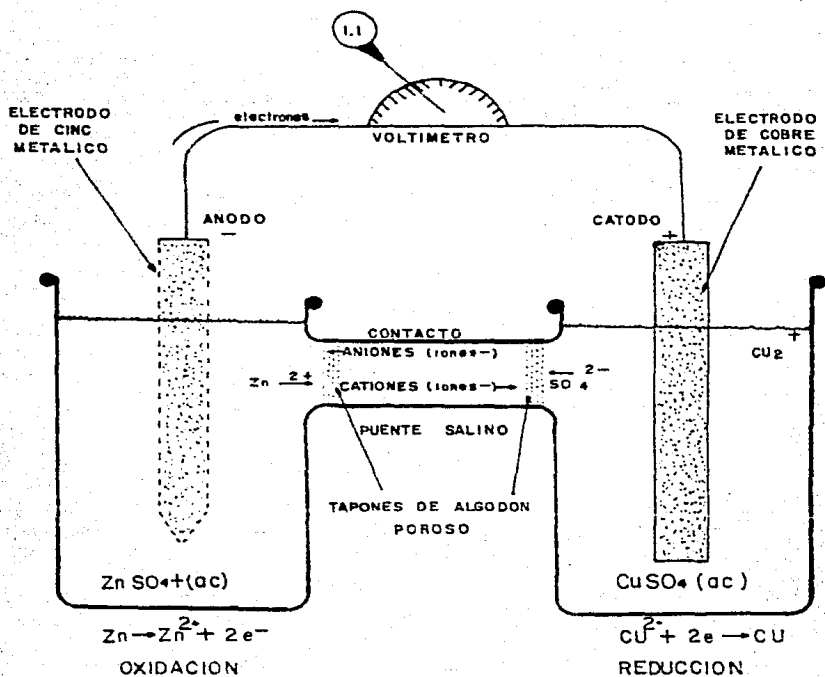
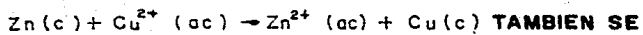


FIG. II.2 PILA GALVANICA TIPICA BASADA EN LA REACCION



CONOCE COMO PILA DE DANIEL

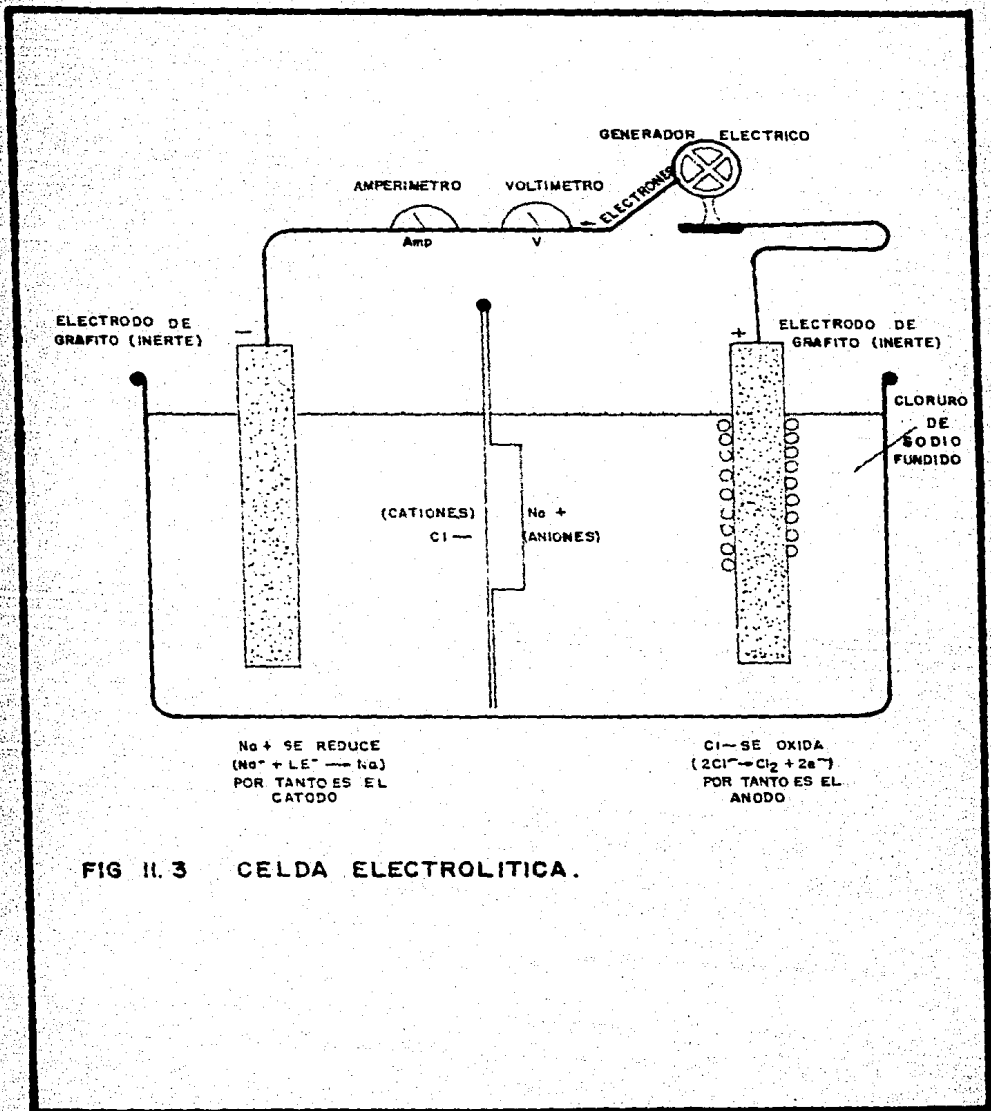


FIG II. 3 CELDA ELECTROLITICA.

negativo. En el proceso inverso, en el cual la electricidad se emplea para inducir un cambio químico, la convención hace que el ánodo tome un signo positivo.

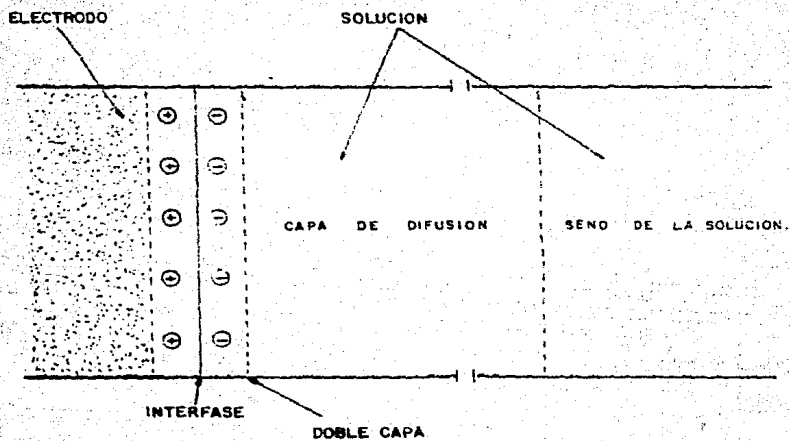
En la (Fig. II.2) vemos que los iones de  $Zn^{2+}$  se producen en el ánodo y los iones de  $Cu^{2+}$  se consumen en el cátodo. A pesar de eso, las soluciones mantienen su electroneutralidad porque las dos soluciones están en contacto, permitiendo la migración de iones positivos y negativos. Los iones negativos se llaman aniones porque siempre se dirigen hacia el ánodo; los iones positivos se llaman cationes porque siempre se dirigen hacia el cátodo. La migración de aniones  $SO_4^{2-}$  evita la acumulación de iones de  $Zn^{2+}$ , y la migración de cationes  $Zn^{2+}$  suple la pérdida de iones  $Cu^{2+}$ .

Las reacciones en los electrodos, son de hecho las que ocasionan que la composición en la solución cercana a los electrodos difiera de la más lejana. Puesto que el movimiento Browniano normal de las moléculas tiende a homogeneizar la solución, existe una difusión neta de nuevas moléculas desde regiones lejanas hacia las zonas agotadas. Algunas moléculas se difunden hasta llegar a la superficie del electrodo en donde reaccionan. Por lo tanto, hay una tendencia del sistema de transportar los reactivos de puntos lejanos hacia el electrodo, y la zona agotada se extiende conforme la reacción se lleva a cabo. Si hay agitación, entonces la zona agotada se extiende solo hasta cierto límite, porque la agitación mantiene la solución homogeneizada más allá de este límite. A medida que se consume el reactivo cercano a la interfase, el producto se acumula en esta zona; debido a esto el producto se difunde alejándose de la superficie del electrodo, de tal forma que su perfil también se extiende con el tiempo. La porción de la solución cercana al electrodo, en donde como ya vimos, la composición se afecta debido a la reacción en el electrodo, es llamada capa de difusión, (Fig. II.4). Las dimensiones de dicha capa oscilan entre  $10^4$ - $10^7$  Å. En la parte de la solución alejada de los electrodos, la composición es uniforme.

Además, la distribución de electrones móviles en la superficie del electrodo en contacto con la solución es diferente de la distribución que hay en el interior del electrodo.

A esta estructura heterogénea de la interfase solución-electrodo, se le denomina doble capa.

En párrafos anteriores se dijo que la solución mantiene su electroneutralidad, pero esto no es estrictamente cierto en la interfase solución-electrodo,



**FIG II. 4 ESTRUCTURA ESPACIAL DE UN SISTEMA ELECTROQUIMICO.**



en donde hay diferencias entre el número de cargas positivas y negativas, y -- por lo tanto las fases retienen una carga eléctrica neta.

Estas diferencias son pequeñas comparadas con el número total de cargas -- negativas y positivas presentes, de aquí que, la electroneutralidad es una buena aproximación. De cualquier modo, el exceso de carga es de gran efecto sobre las propiedades eléctricas (y electroquímicas) de una fase.

En la (Fig. II.4) observamos que si la superficie del electrodo se encuentra cargada positivamente, entonces la solución en contacto con esta superficie tendrá un exceso igual de iones negativos. Se puede observar que la región de la doble capa en conjunto, es eléctricamente neutra.

El exceso de carga en el electrodo puede cambiarse a voluntad con una -- fuente de poder, la cual es justamente una bomba de electrones. La fuerza -- fuerza a los electrones a entrar o abandonar la interfase hasta que la repulsión de las cargas que quedan no permite a la fuente remover o adherir más. El electrodo puede retener cargas positivas, cero o negativas, de magnitud continuamente variable. Esta característica es la base del control del potencial.

Una reacción en un electrodo puede ser bastante complicada; invariablemente dicha reacción forma parte de un mecanismo de varias etapas. Es importante entender que dichas etapas son frecuentemente muy diferentes en su tipo. Existe por lo menos una etapa heterogénea de transferencia electrónica. Sin embargo, también puede haber asociación de procesos heterogéneos de otros tipos, -- tales como: a) adsorción o desorción de reactivos, productos intermedios o productos finales; b) migración de átomos a través de una superficie durante la -- electrodeposición de metales; c) recombinación de átomos o radicales en la superficie. También pueden acoplarse reacciones homogéneas en la solución. Las reacciones ácido-base, metal-ligando, reacciones homogéneas redox, son procesos totalmente comunes. Estas reacciones pueden preceder la transferencia electrónica o pueden suceder después de dicha transferencia.

Todas estas etapas químicas son eventos cinéticos, y proceden a velocidades descritas por una ecuación de velocidad. La velocidad global de la reacción en el electrodo está determinada por todas las velocidades individuales, mas que del mecanismo de una simple etapa homogénea. Las principales diferencias de las reacciones en el electrodo son que las etapas heterogéneas: a) tienen constantes de velocidad que dependen de la distribución de cargas en la -- interfase, esto es, el potencial del electrodo, y b) tienen velocidades que dependen de la concentración de reactivos en la superficie.

Como los procesos del electrodo pueden ocurrir únicamente en el electrodo, existe otro factor a considerar en la reacción global, y es la velocidad a la cual los reactivos son transportados al electrodo o la velocidad a la cual los productos pueden dispersarse. El transporte de masa se considera como parte del mecanismo global, aún cuando éste no es un proceso químico. El transporte de masa ocurre por difusión, convección o mediante migración iónica.

Debido a la complejidad de los mecanismos electroquímicos, es importante el control de variables, para así efectuar un análisis por separado de las diferentes variables y obtener información del comportamiento electroquímico de un material.

## EL POTENCIAL ES UNA EXPRESION DE LA ENERGIA DEL ELECTRON

La forma inicial más adecuada para entender lo que es el potencial, es a partir de la definición proveniente de la física, que nos dice que el potencial es el trabajo requerido para traer una carga de prueba desde una distancia infinita hasta un punto de interés, como fuera el interior de un electrodo de trabajo. Es obvio que el potencial de un electrodo depende de cualquier exceso de carga existente en él. También está claro que la energía requerida para introducir o sustraer un electrón del electrodo puede ser expresada en términos de este potencial. La relación entre potencial, energía del electrón, y exceso de carga en el electrodo es la clave para entender que el potencial es una variable química.

Una fuente de poder, como la que se muestra en la (Fig. II.3), puede forzar electrones a entrar o salir de la doble capa hasta que su fuerza impulsora se compense debido a las repulsiones entre el exceso de cargas. Con un gran exceso de cargas negativas, el potencial es muy negativo y la energía de los electrones en el electrodo es alta. Igualmente un gran exceso de cargas positivas implica un potencial muy positivo y una baja energía electrónica. Cambiando el voltaje en la fuente de poder el exceso de carga, el potencial y la energía del electrón pueden variar continuamente dentro de un amplio rango.

Cualquier reacción en el electrodo está caracterizada por un potencial estándar  $E^\circ$ , (medido a una atmósfera de presión y  $25^\circ\text{C}$ ). Del lado positivo a  $E^\circ$ , la forma oxidada del par es estable en el electrodo y la forma reducida tiende a oxidarse. De igual forma, en la zona de potencial más negativo a  $E^\circ$ , es una región en donde la forma reducida es estable y la forma oxidada tiende a ser reducida. Se ha visto, que en un rango de 100mV con respecto a  $E^\circ$ , ya sea hacia zonas más negativas o más positivas están presentes las formas oxidada y reducida.

Estas ideas nos dicen lo que puede ser posible a cierta energía, pero la cinética de las reacciones determina si una reacción energéticamente viable ocurre o no.

Experimentalmente, solo se pueden medir diferencias de potencial entre dos electrodos, así que la palabra potencial en electroquímica significa la diferencia de voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia.

La referencia primaria mundialmente aceptada es el electrodo estándar de hidrógeno (SHE), o el electrodo normal de hidrógeno (NHE) el cual tiene a sus

componentes a una actividad unitaria. También se ha adoptado otro tipo de --- electrodos de referencia diferentes al NHE, ya que éste presenta inconvenientes durante la experimentación. Uno de los más comúnmente utilizados es el --- electrodo de Calomel saturado (SCE), el cual tiene un potencial de + 0.242 V - vs NHE.

La diferencia de potencial entre dos electrodos también se conoce como --- fuerza electromotriz, FEM, de la pila, y se designa E pila. Por convención E pila es la diferencia entre el potencial del cátodo -el electrodo en el cual - se verifica la reducción,- E reducción y el potencial de ánodo -el electrodo donde ocurre la oxidación- E oxidación.

$$E \text{ pila} = E \text{ reducción} - E \text{ oxidación} \dots\dots\dots (II.1)$$

Sin embargo, la diferencia de potencial de una pila, depende de la temperatura y la concentración de la solución.

#### PILAS GALVANICAS

Dado que para que la reacción  $A + B \rightleftharpoons C + D$  ocurra en forma espontánea - debe producirse una disminución de energía libre, esto es,  $\Delta G < 0$ , o por ser

$$\Delta G = - W \text{ eléctrico} \dots\dots\dots (II.2)$$

el trabajo, distinto del trabajo producido por un cambio de volumen, en condiciones reversibles será

$$W > 0 \dots\dots\dots (II.3)$$

Este trabajo eléctrico se realiza contra la diferencia de potencial aplicada en los bornes del potenciómetro, que es, como ya se ha visto E pila, el - cual, por la definición de potencial, es:

$$W_e = + nFE \text{ pila} > 0 \dots\dots\dots (II.4)$$

donde n es el número de electrones intercambiados en cualquiera de los electrodos por mol de reactivo y F (Faraday) es la carga asociada a un mol de electrones. Por lo tanto, será siempre E pila > 0. Además

$$E \text{ pila} = - \frac{\Delta G}{nF} \dots\dots\dots (II.5)$$

Teniendo en cuenta que

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_D a_C}{a_A a_B} \dots\dots\dots (II.6)$$

donde las  $a$  denotan las actividades.  $\Delta G^\circ$  es la variación de energía libre --- cuando productos y reactivos están en sus estados normales. Combinando esta --- ecuación con la (II.5) resulta

$$E \text{ pila} = E^\circ \text{ pila} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_D a_C}{a_A a_B} \dots\dots\dots (II.7)$$

donde se define  $\Delta G^\circ/nF = E^\circ \text{ pila}$ , como la diferencia de potencial de la pila cuando productos y reactivos están en sus estados normales.

Considerando la relación entre el  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio termodinámico,  $K_a$ , es

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a = -RT \ln \left( \frac{a_D a_C}{a_A a_B} \right)_{\text{eq.}} \dots\dots\dots (II.8)$$

donde el subíndice eq., indica que las actividades son las correspondientes al equilibrio, de la ecuación (II.5), resulta:

$$E^\circ = - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_D a_C}{a_A a_B} \right)_{\text{eq.}} \dots\dots\dots (II.9)$$

La ecuación (II.9) vincula  $E^\circ$  - la diferencia de potencial de una pila --- cuando productos y reactivos están en sus estados normales- con las actividades de productos y reactivos en el estado de equilibrio, a esta ecuación se le conoce como ecuación de Nernst.

La ecuación (II.7) permite calcular el potencial de una celda para cualesquiera valores de actividades de productos y reactivos.

#### POTENCIALES DE INTERFASE

Quando el potencial generado en una fase  $\alpha$  se debe a un exceso o defecto de cargas libres, se denomina potencial externo o de Volta y se representa por  $\psi^\alpha$ . Cuando la diferencia de potencial se debe a la orientación de los dipolos en la superficie, -tal es el caso de sumergir un metal en una disolución de

piridina en agua- se denomina potencial superficial y se representa por  $X^{\alpha}$ .

En la mayoría de los casos, la diferencia de potencial entre dos fases es generada por ambas contribuciones. A la suma de los potenciales arriba definidos se le llama potencial interno o de Galvani,  $\phi^{\alpha}$ :

$$\phi^{\alpha} = \gamma^{\alpha} + X^{\alpha} \dots \dots \dots (II.10)$$

Los potenciales así definidos son válidos en lo que atañe al contacto entre una fase y el vacío. Cuando se trata de dos fases en contacto hay que tener en cuenta las diferencias entre estos potenciales.

DIFERENCIAS DE POTENCIAL ENTRE FASES DE DISTINTA COMPOSICION

Considérense dos fases que tengan partículas cargadas como parte de sus -- componentes. En particular, dos metales, oro y plata, por ejemplo, unidos entre sí, y se averiguará bajo que co. diciones uno de sus componentes, los electrones, e, se encuentran en equilibrio, es decir no existe tendencia alguna de escape de una fase a la otra. Desde el punto de vista electrostático, los electrones están en equilibrio cuando los potenciales eléctricos de cada fase son iguales. En este caso, esta condición no es suficiente porque los potenciales químicos de los electrones en los distintos metales (por tener distinta composición) son diferentes. Por ello se introduce una nueva magnitud, el potencial electroquímico, que toma en cuenta ambas contribuciones a la tendencia de escape de partículas cargadas de una fase dada. El potencial electroquímico de la partícula i en la fase  $\alpha$ ,  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  se define por la expresión

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i + z_i F \phi \dots \dots \dots (II.11)$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico de la especie i y  $z_i$  es, la valencia de la partícula i incluido el signo. El valor de  $\phi$  es independiente de la partícula considerada. Por lo tanto, la condición de equilibrio de una partícula cargada presente en ambas fases se expresa mediante la igualdad de sus potenciales electroquímicos. Así en el caso anterior los electrones del oro y la plata estarán en equilibrio si

$$\tilde{\mu}_e^{Ag} = \tilde{\mu}_e^{Au} \dots \dots \dots (II.12)$$

Consecuencia importante de lo anterior es que resulta imposible definir la diferencia de potencial entre fases de distinta composición. Supongamos que en el ejemplo anterior se desea aplicar una diferencia de potencial de 0 (cero) -- voltios entre el oro y la plata. Para ello se conecta el extremo de cada uno de los metales a los terminales de cobre de un potenciómetro y se aplica el valor deseado. Sin embargo, todo lo que es posible asegurar es que hay 0 V entre los terminales de cobre. Aun cuando no circule corriente por el circuito, resulta -- imposible asegurar que la diferencia de potencial en las uniones Cu-Au, Au-Ag y Ag-Cu sea cero. Lo que sí es seguro es que se cumple una relación como la -- (II.12) en cada una de ellas.

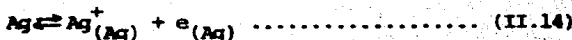
El caso de los dos metales es aplicable a dos fases cualesquiera y, en particular, a un electrodo. Es imposible medir la diferencia de potencial de una interfase electrodo-disolución aislada. Resulta claro también porqué en párrafos anteriores se dice que solo se pueden medir diferencias de potencial entre dos electrodos.

### POTENCIAL DE UN ELECTRODO AISLADO

Es instructivo considerar cuál sería la expresión de esta diferencia en la interfase electrodo-disolución. Sea, por ejemplo, la interfase plata/nitrato de plata (aq) de concentración  $m$ :



En el metal, que se considera compuesto de iones  $\text{Ag}^+$  y electrones, se tendrá el equilibrio siguiente:



o sea

$$\mu_{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}} + \mu_e \dots\dots\dots (\text{II.15})$$

La reacción que ocurre en la interfase es:



y

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{sol}} \dots\dots\dots (\text{II.17})$$

Al reemplazar  $\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}$  en la ecuación (II.15) y separar los potenciales en sus contribuciones químicas y eléctricas, resulta:

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} = \mu_{\text{Ag}^+} - (e - F\phi_{\text{Ag}}) = \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{sol}} + RT \ln a_{\text{Ag}^+} + F\phi_{\text{Ag}}^{\text{sol}} \dots\dots\dots (\text{II.18})$$



donde se considera que los electrones tienen carga negativa ( $Z_e = -1$ ) y se ha utilizado la dependencia del potencial químico en relación con la actividad de los iones  $\text{Ag}$  en la disolución  $a_{\text{Ag}}^+$ . Cuando se trata de electrones en su estado normal y el metal puro, se tiene

$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\text{o,Ag}} \quad \text{y} \quad \mu_e^{\text{Ag}} = \mu_e^{\text{o,Ag}}$$

Reordenando resulta

$$E = \frac{\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{o,Ag}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}}^+ + \dots \quad (\text{II.19})$$

que puede escribirse

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}}^+ + \dots \quad (\text{II.20})$$

donde  $E^\circ$  se interpreta como una diferencia de potencial de Galvani para el sistema en estado tipo (potencial estandar de electrodo). Generalizando para un par redox

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} + \dots \quad (\text{II.21})$$

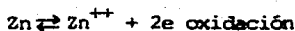
LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS  
ESTADO ESTACIONARIO

ELECTROLISIS Y LEYES DE FARADAY

En lo que sigue se considerará qué es lo que ocurre cuando una corriente eléctrica circula por una celda electroquímica; por ejemplo, la pila de Daniell conectada a un circuito potenciométrico. Cuando no circula corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, el valor de E leído en el potenciómetro es el E de la Pila. En estas condiciones la reacción



está en equilibrio. En el ánodo (-)



y en el cátodo (+)



En estas condiciones E pila = 1.10V.

Si se cambia el valor de E aplicado mediante el potenciómetro a E = 1.00V, el cobre se torna más negativo que el valor correspondiente al equilibrio y entonces circulará una corriente neta (cuyo valor y signo se pueden apreciar en el amperímetro) que provocará la disolución del zinc y la deposición del cobre. En estas condiciones se dice que se electroliza la disolución.

Para obtener la circulación de esta corriente ha sido necesario polarizar los electrodos. Es válido a la inversa, cuando se hace circular una corriente, los electrodos se polarizan.

La polarización es el cambio de potencial de un electrodo respecto a su potencial de equilibrio, necesario para generar un flujo de electrones a través del circuito. Cuanto mayor sea esta diferencia para obtener un flujo dado de electrones, tanto más polarizable es el electrodo y viceversa. Este cambio de potencial se denomina sobrepotencial,  $\eta = E \text{ aplicado} - E \text{ equilibrio}$ . En el ejemplo,  $\eta = -0.1V$ .

Para que el zinc se disuelva de modo apreciable, el potencial aplicado debe ser más positivo que el correspondiente al equilibrio. En una electrólisis, el ánodo siempre está conectado al borne positivo de la batería o fuente de poder, y el cátodo al borne negativo. La corriente obtenida de un proceso de reducción se denomina corriente catódica y aquella obtenida de un proceso de oxidación es anódica.

#### LEYES DE FARADAY

Michael Faraday estudió la relación entre la cantidad de electricidad y la masa de sustancias producidas o consumidas en los electrodos y encontró (1833) que la masa de una sustancia producida o consumida en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad,  $Q$  que pasa a través de la pila.

$$m_i = k_i Q \dots\dots\dots (II.23)$$

donde  $k$  es una constante de proporcionalidad.

Cabe preguntar cuál es la cantidad de electricidad necesaria para depositar un equivalente de sustancia. Si se llama  $F$  a esta cantidad, será

$$Eq_i = k_i F \dots\dots\dots (II.24)$$

donde  $Eq$  es el peso equivalente de la sustancia. Combinando las ecuaciones - - (II.23) y (II.24) resulta

$$m_i = \frac{Eq_i}{F} Q \dots\dots\dots (II.25)$$

Otra ley de Faraday establece que, las cantidades de sustancias disueltas o depositadas por el paso de una carga eléctrica  $Q$  están relacionadas entre sí como lo están sus equivalentes químicos,  $Eq$ , es decir

$$\frac{m_i}{Eq_i} = \frac{m_n}{Eq_n} \dots\dots\dots (II.26)$$

Siendo  $i$  y  $n$  las sustancias disueltas o depositadas. O sea que el número de equivalentes electrolizados por una cantidad de electricidad dada es un valor fijo. En particular, cuando el número de equivalentes es la unidad. La canti--

dad de electricidad es 96,500 coulombios, que es la constante de Faraday  $F$ . Dado que  $F$  es una constante universal, el cociente

$$k = \frac{Eq}{F}, \dots\dots\dots (II.27)$$

será una constante. Esta se denomina equivalente electroquímico de la sustancia en cuestión.

Finalmente, dado que

$$Eq = \frac{M}{n} \dots\dots\dots (II.28)$$

donde  $M$  es el peso molecular y  $n$  la valencia, se concluye que la cantidad de - - electricidad asociada a un mol es  $nF$ .

## REACCIONES QUÍMICAS Y ELECTROQUÍMICAS

Las reacciones químicas se llaman homogéneas cuando los reactivos y los productos se encuentran en la misma fase, en cuyo seno ocurre la reacción. Se llaman heterogéneas cuando la reacción ocurre en una interfase; en este caso, los reactivos pueden provenir de una sola fase o de fases distintas. Este es el caso de una reacción electroquímica simple, que se puede escribir



donde la sustancia O y los electrones del material que constituye el electrodo son los reactivos y la sustancia R es el producto. O y R, según lo que se ha visto, pueden ser gases o iones en disolución, o estar en estado sólido.

La velocidad de una reacción química (de primer orden) en un sentido se puede expresar como el producto de una constante de velocidad ( $k'_O$ ) por la concentración del reactivo ( $C_O$ )

$$\vec{v} = - \frac{dn_O}{dt} = k'_O C_O \dots\dots\dots (II.30)$$

donde  $dn_O/dt$  es la velocidad de desaparición de O, y t es el tiempo. El símbolo  $\rightarrow$  indica que se considera la velocidad en sentido directo. La velocidad en sentido inverso será

$$\overleftarrow{v} = - \frac{dn_R}{dt} = k'_R C_R \dots\dots\dots (II.31)$$

donde  $C_R$  es la concentración del producto. Tanto  $C_O$  como  $C_R$  son funciones que dependen del tiempo. Las constantes  $k'_O$  y  $k'_R$  se expresan en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ , cuando n se expresa en moles.

La velocidad neta, v, de la reacción (II.29) será la diferencia:

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k'_O C_O - k'_R C_R \dots\dots\dots (II.32)$$

## LA VELOCIDAD DE UNA REACCION ELECTROQUIMICA

Una reacción electroquímica se caracteriza por un flujo de electrones a través de la interfase en cantidad equivalente a la velocidad de transformación de O en R.

La expresión de la velocidad de una reacción electroquímica (II.32) puede escribirse multiplicando por  $nF$ , y queda expresada como una corriente

$$\vec{I} = nF\vec{v} = nF k_O^- C_O = - \frac{d(nF n_O)}{dt} \dots\dots\dots(II.33)$$

$$\overleftarrow{I} = nF\overleftarrow{v} = nF k_R^- C_R = + \frac{d(nF n_R)}{dt}$$

$$I = \vec{I} - \overleftarrow{I} = nF(k_O^- C_O - k_R^- C_R) \dots\dots\dots(II.34)$$

Dado que la velocidad de una reacción electroquímica depende de la extensión de la interfase, conviene - con fines de comparación - considerarla por unidad de área A. Dividiendo la ecuación anterior por A, se tiene

$$i = \frac{I}{A} = \vec{i} - \overleftarrow{i} = nF(k_O^- C_O - k_R^- C_R) \dots\dots\dots(II.35)$$

donde  $k = k'/A$  y se expresa ahora en  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

## CURVAS DE POLARIZACION

La relación corriente-sobrepotencial o corriente-potencial de un electrodo particular, representada gráficamente, se llama curva de polarización. Esta relación, en general biunívoca, es de fundamental importancia en cinética electroquímica ya que su forma permite, por lo regular, establecer el mecanismo del proceso electroquímico en el electrodo en estudio.

En la práctica, para medir la relación entre el sobrepotencial y la corriente, se usa un sistema como el que se muestra en la figura (II.5). De esta forma se utiliza el circuito I simplemente para polarizar la celda. En el circuito II se mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, sin paso de corriente; es decir, está claro que el - -

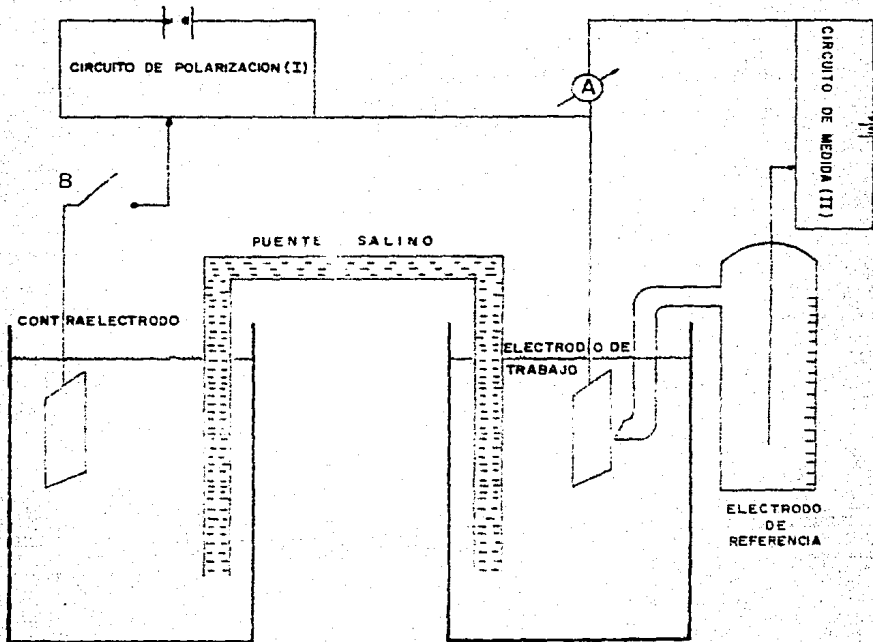


FIG. II.5 CIRCUITO PARA MEDIR LA RELACION CORRIENTE — POTENCIAL MEDIANTE TRES ELECTRODOS.

electrodo de referencia no se polariza.

Cuando la llave de corte (B) en la (Fig. II.5) está abierta, en el circuito II se mide una diferencia de potencial  $E_I = E_{ref} - E_{trab}$ ,  $I = 0$  ( $E_{ref}$  indica el potencial de electrodo del electrodo de referencia, y  $E_{trab}$ ,  $I = 0$ , el potencial de electrodo del electrodo de trabajo cuando la corriente que circula es nula) correspondiente a la pila: este valor suele llamarse potencial de equilibrio ó potencial de reposo. Cuando se cierra B circula corriente en I y en II, se mide una diferencia de potencial  $E_I = E_{ref} - E_{trab}$ ,  $I$ , o sea

$$I = 0, E_I = 0 = E_{ref} - E_{trab, I=0} \dots\dots\dots (II.35)$$

$$I = I, E_I = E_{ref} - E_{trab, I} \dots\dots\dots (II.35')$$

La diferencia entre las dos lecturas del potenciómetro,  $E_I$  y  $E_I = 0$ , da un valor que se llama sobrepotencial ( $n$ ) y, como se ve, restando (II.35) de -- (II.35') da la polarización del electrodo de trabajo. Se adopta la convención de tomar  $n$  negativo cuando el potencial del electrodo de trabajo se hace más negativo que su valor de equilibrio, es decir, cuando se polariza catódicamente; e inversamente,  $n$  se considera positivo cuando el potencial del electrodo de trabajo se hace más positivo que su valor de equilibrio.

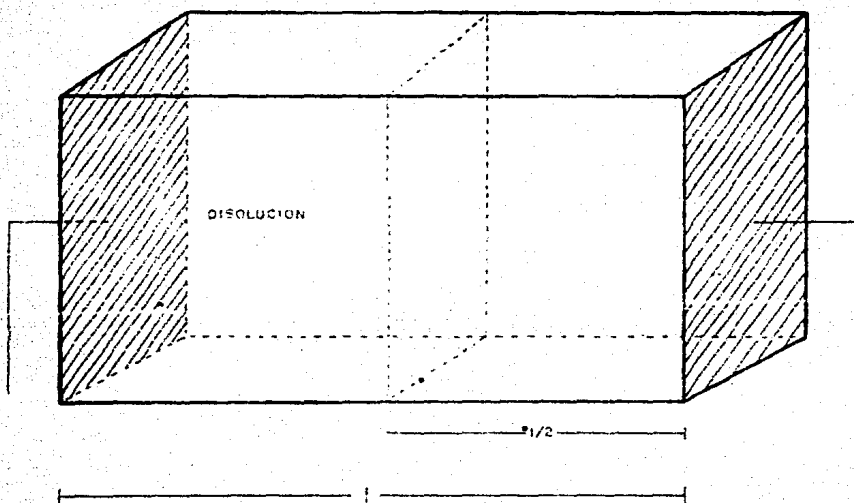
#### POLARIZACION OHMICA

Se llama polarización óhmica a la fracción de la polarización total debida a la resistencia óhmica de la solución electrolítica. Con el propósito de establecer la naturaleza de este tipo de polarización, considérese una celda -- como la de la (Fig. II.6). El electrodo de trabajo y el contraelectrodo son iguales y tienen un área  $a$ , que es igual a la sección de la celda. La distancia entre ambos es  $L$ . El electrolito tiene una conductividad específica  $K$ . La resistencia óhmica de la disolución será  $R$

$$R_{\Omega} = \left( \frac{L}{K} \right) \left( \frac{L}{a} \right) \dots\dots\dots (II.36)$$

Si circula una corriente  $I$  por la celda, el sobrepotencial óhmico será





**FIG. II.6 CELDA PARA CONSIDERAR EL SOBREPOTENCIAL OHMICO.**

$$r_A = IR_A \left( \frac{I}{K} \right) \left( \frac{L}{a} \right) \dots \dots \dots (II.37)$$

Es claro que en el plano a una distancia  $L/2$  del electrodo de trabajo, el sobrepotencial óhmico será la mitad, así sucesivamente. Cada uno de estos -- planos es equipotencial. Si se coloca una sonda en uno de estos planos se detecta una contribución óhmica determinada, que será menor cuando más cerca del electrodo esté situada.

De lo expuesto se desprende que en ningún caso es posible eliminar la contribución óhmica al sobrepotencial total. Su magnitud dependerá, en general, del diseño de la celda y de la distancia entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo.

#### PROCESOS TRANSITORIOS Y ESTACIONARIOS

Cuando se impone una polarización al electrodo objeto de estudio, éste -- tarda un tiempo en ajustarse a las condiciones externas, que dependerá de la constante de velocidad de los procesos involucrados. Durante este lapso, se -- dice que el proceso está en un estado transitorio.

Cuando la reacción se ha ajustado a los parámetros externos y procede con velocidad constante, se dice que ha alcanzado el estado estacionario.

En una reacción electroquímica es posible, simplemente fijando externamente la variable eléctrica, obtener al cabo de un cierto tiempo un estado estacionario. Más aún, dado que en el transcurso de un experimento (o sea el tiempo necesario para realizar una curva de polarización), la concentración de productos y reactivos no varía de manera apreciable si la corriente no es demasiado elevada, también es posible operar en condiciones de estado estacionario fijando el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, o, dada la relación unívoca que existe entre el potencial y la corriente, fijando esta última.

#### ORDEN DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

El orden de una reacción química es el exponente a que se encuentra elevada la concentración respectiva en la ecuación de velocidad. En el caso electroquímico, el orden de la reacción respecto de la especie  $O$  será

$$0 = \left( -\frac{\ln i}{\ln C_0} \right) E \dots \dots \dots (II.38)$$

Así, para la reacción (II.29), de acuerdo con (II.35), el orden respecto de 0 es 1: Sea la reacción simple



cuya expresión de la corriente es

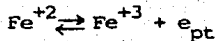
$$i = nF(k_O C_O^2 - k_R C_R) \dots \dots \dots (II.40)$$

tiene un orden respecto del reactivo igual a 2.

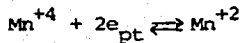
En electroquímica los órdenes de reacción cinéticamente significativos son los que se miden a potencial constante.

#### REACCIONES SIMPLES Y COMPLEJAS

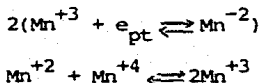
Se llaman reacciones electroquímicas simples a las que se producen en un solo paso con la transferencia de un electrón. Un ejemplo de una reacción simple es la oxidación del  $Fe^{++}$  a  $Fe^{+++}$  en medio ácido sobre un electrodo de platino



Algunas reacciones electroquímicas implican varias etapas en las que hay transferencia de electrones con reacciones químicas intermedias. A estas se les llama reacciones complejas. Un ejemplo es la reducción del ión  $Mn(IV)$  sobre electrodos de platino



se ha probado que esta reacción consta de dos pasos

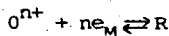


### TEORÍA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA PARA REACCIONES SIMPLES

Se trata de encontrar la relación entre la velocidad de un proceso controlado por transferencia de carga y el sobrepotencial aplicado. El punto de partida es la aplicación de la teoría del complejo activado. De acuerdo con ella, el paso de reactivos a productos se produce a través de un estado intermedio -- llamado complejo activado, y la velocidad de descomposición de éste es la que determina la velocidad de la reacción. Esta teoría vincula la constante de velocidad  $\vec{k}$  para la reacción en un sentido con la energía libre de activación normal  $\Delta G_{\circ}^*$  mediante la relación

$$\vec{k} = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\circ}^*}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{(II.41)}$$

En el caso de reacciones electroquímicas, la energía libre de activación -- contiene un término eléctrico, es decir, es una energía libre electroquímica -- normal de activación  $\Delta G_{\circ}^*$ . Para calcular esta magnitud respecto a un proceso -- simple, se considera la reacción



donde ambas especies son solubles. Con tal fin se descompone, arbitrariamente  $\Delta G_{\circ}^*$  en sus contribuciones químicas y eléctricas

$$\Delta G_{\circ}^* = \Delta G_{\circ}^* + \beta(\phi^M - \phi_2)nF \dots \dots \dots \text{(II.42)}$$

química      eléctrica

y de modo análogo

$$\overleftarrow{\Delta G}_0^* = \overleftarrow{\Delta G}_0^* - (1-\beta)(\phi^M - \phi_2)nF \dots\dots\dots (II.42a)$$

donde se supone que sólo una fracción  $\beta$  del potencial total se emplea para disminuir la energía libre de activación de la reacción en sentido directo. El resto,  $(1-\beta)$ , actúa sobre la energía de activación electroquímica de la reacción en sentido inverso  $\overleftarrow{\Delta G}_0^*$ . Las relaciones anteriores pueden comprobarse en forma gráfica en la (Fig. II.7), donde se ha representado esquemáticamente la energía libre química y electroquímica en función de la coordenada de reacción.

Se supone que el potencial aplicado,  $nF(\phi^M - \phi_2)$ , se utiliza en aumentar la energía libre del estado inicial ( $0^{nt}$ ), favoreciendo así la reacción de reducción. Si se acepta la ecuación (II.42a)

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta G}^* &= \tilde{G}^* - \tilde{G}_1 = G^* - G_1 - \beta nF(\phi^M - \phi_2) \\ &= G^* + (1-\beta)nF - (\phi^M - \phi_2) - \tilde{G}_1 \dots\dots\dots (II.43) \end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta que

$$\tilde{G}_1 = G_1 + nF(\phi^M - \phi_2) \dots\dots\dots (II.44)$$

con lo que

$$\tilde{G}^* = G^* + (1-\beta)(\phi^M - \phi_2)nF \dots\dots\dots (II.45)$$

resultando

$$\overleftarrow{\Delta G}^* = \tilde{G}^* - G_3 = \overleftarrow{\Delta G}_0^* - (1-\beta)(\phi^M - \phi_2)nF \dots\dots\dots (II.46)$$

Reemplazando (II.42) y (II.43) en (II.41) y luego en (II.33) se tiene

$$\vec{i} = nFk_O C_O = nFC_O \exp\left(-\frac{\overleftarrow{\Delta G}_0^*}{RT}\right) \exp\left[-\frac{\beta nF(\phi^M - \phi_2)}{RT}\right] \dots\dots\dots (II.47)$$

$$\overleftarrow{i} = nFk_R C_R = nFC_R \exp\left(-\frac{\overleftarrow{\Delta G}_0^*}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1-\beta)nF(\phi^M - \phi_2)}{RT}\right] \dots\dots\dots (II.48)$$

Si se tiene en cuenta que cuando  $\phi^M = \phi^M$  (en el potencial de equilibrio) no hay corriente neta ( $i = 0$ ), resulta  $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$ ,

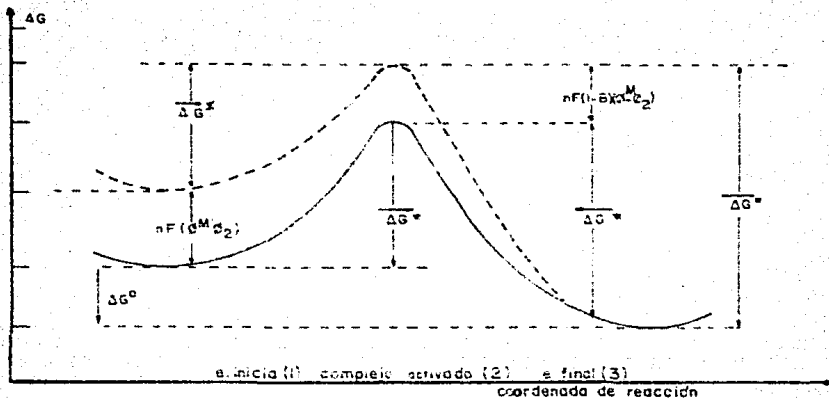


FIG. 11.7. ENERGIAS LIBRES QUIMICAS Y ELECTROQUIMICAS EN FUNCION DE LA COORDENADA DE REACCION.

$$i_o = nFC_o \exp\left(-\frac{\Delta G_o}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta nF(\sigma_e^M - \sigma_2)}{RT}\right) \dots \dots \dots (II.49)$$

$$= nFC_R \exp\left(-\frac{\Delta G_o}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta)nF(\sigma_e^M - \sigma_2)}{RT}\right) \dots \dots \dots (II.49')$$

y al reemplazar (II.49) en (II.47) y (II.48)

$$\vec{i} = i_o \exp\left[-\frac{\beta nF(\sigma_e^M - \sigma_e^M)}{RT}\right] \dots \dots \dots (II.50)$$

$$\leftarrow i = i_o \exp\left[\frac{(1-\beta)nF(\sigma_e^M - \sigma_e^M)}{RT}\right] \dots \dots \dots (II.51)$$

La diferencia de potenciales interfaciales  $\sigma_e^M - \sigma_e^M$  será igual a la diferencia de valores leídos en el potenciómetro  $E_I - E_{I,0} = \eta$  definida anteriormente. O sea, teniendo en cuenta la ecuación (II.34)

$$i = i_o \left\{ \exp\left[-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right] \right\} \dots \dots \dots (II.52)$$

Esta ecuación representa la relación entre la velocidad de un proceso y el sobrepotencial aplicado en una reacción simple controlada únicamente por la transferencia de carga. En la (Fig. II.8) está representada la variación de la densidad de corriente con el sobrepotencial expresado en forma adimensional. La ecuación (II.52) encierra la contribución de cada corriente parcial (anódica y catódica) a la corriente total.

En el caso de valores de  $|\eta| < RT/nF$  se pueden desarrollar los exponentes y tomar sólo los primeros términos, con lo que

$$i = i_o \left(\frac{nF}{RT}\right) \eta \dots \dots \dots (II.53)$$

Es factible obtener  $i_o$  de la pendiente  $\Delta i / \Delta \eta$  en reacciones simples de una curva de polarización a bajos sobrepotenciales.

Cuando se trata de valores elevados de sobrepotencial se nota en la figura que el valor de la densidad de corriente neta  $i$ , se hace igual al de la densidad de corriente parcial.

En la expresión de  $i$ , si





$$\left| \frac{\beta n F \eta}{RT} \right| \gg 1 \text{ es } |\eta| \gg \frac{RT}{\beta n F}$$

se puede despreciar el segundo exponencial frente al primero con lo que

$$i = i_0 \exp \left( - \frac{\beta n F \eta}{RT} \right), \quad \eta \text{ negativo (catódico)} \dots \dots \dots \text{(II.54)}$$

$$i = i_0 \exp \left( \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right), \quad \eta \text{ positivo (anódico)} \dots \dots \dots \text{(II.55)}$$

o tomando logaritmos decimales

$$\eta = \frac{2.3RT}{n\beta F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{n\beta F} \log i, \quad \eta \text{ catódico} \dots \dots \dots \text{(II.56)}$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log i_0 + \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log i, \quad \eta \text{ anódico} \dots \dots \dots \text{(II.57)}$$

Estas últimas se conocen como ecuaciones de Tafel y suelen expresarse de la manera siguiente

$$\eta = \mp \alpha \pm b \log i \begin{cases} \text{+anódico} \\ \text{-catódico} \end{cases}$$

donde  $\alpha = b \log i_0$

Tanto la relación (II.56) como la (II.57) son de extremo útiles en la determinación de los parámetros característicos de las reacciones controladas por transferencia de carga. Esos parámetros son: la densidad de corriente de intercambio  $i_0$  y la pendiente  $b$  de Tafel que, en reacciones simples, es

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \log i_c} \right)_c = b \text{ catódica} = - \frac{2.3RT}{\beta n F} \dots \dots \dots \text{(II.58)}$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \log i_a} \right)_c = b \text{ anódica} = \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \dots \dots \dots \text{(II.59)}$$

Significado de  $i_0$

En la ecuación (II.49)  $i_0$  es la velocidad de la reacción tanto directa como inversa en el equilibrio ( $i = 0$ ). Este es un concepto importantísimo en electroquímica, ya que  $i_0$  está relacionada con el grado de polarización de un electrodo. Si una reacción tiene un valor elevado de  $i_0$  sobre un determinado material de electrodo habrá poca polarización.

Las reacciones que tienen valores bajos de  $i_0$  estarán controladas, en general, por el proceso de transferencia de carga y las que poseen valores de  $i_0$  altos estarán controladas por otros procesos. Las primeras, suelen denominarse reacciones o procesos irreversibles y las últimas reversibles.

#### SIGNIFICADO DE LA PENDIENTE DE TAFEL PARA REACCIONES SIMPLES

De las pendientes de Tafel se obtiene  $\beta$ , el factor de simetría, que da una idea de la fracción del potencial aplicado que se utiliza a fin de favorecer la reacción en un sentido determinado. Este factor está asociado al cambio de las pendientes relativas en el punto máximo de la barrera de energía (Fig. II.7), al aplicarse una diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución.

La experiencia demuestra que  $\beta$  se encuentra comprendido entre 0.4 y 0.6 y, en general, se le considera igual a 0.5

## FORMAS DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD

Teniendo en cuenta las expresiones (II.47) y (II.48) se puede escribir

$$k_o = k_o^o \exp \left[ - \frac{\beta n F (\beta^M)}{RT} \right] \dots \dots \dots (II.60)$$

$$k_R = k_R^o \exp \left[ \frac{(1-\beta) n F (\beta^M)}{RT} \right] \dots \dots \dots (II.60)$$

donde se ha incluido  $\beta_2$  en  $k_R^o$  y se ha considerado  $\beta_s = 0$  de forma que  $---$   
 $E = \beta^M - \beta_s = \beta^M$ , entonces

$$k_o = k_o^o \exp \left[ - \frac{\beta n F E}{RT} \right] \dots \dots \dots (II.61)$$

$$k_R = k_R^o \exp \left[ \frac{(1-\beta) n F E}{RT} \right] \dots \dots \dots (II.61)$$

con lo cual las expresiones (II.47) y (II.48) resultan

$$i_o = n F k_o^o \exp \left[ - \frac{\beta n F E_{eq}}{RT} \right] \dots \dots \dots (II.62)$$

$$= n F k_R^o \exp \left[ \frac{(1-\beta) n F E_{eq}}{RT} \right]$$

Si se tiene en cuenta que

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \dots \dots \dots (II.63)$$

reemplazando se obtiene

$$i_o = n F k_o^o C_o^{1-\beta} C_R^\beta \exp \left[ - \frac{\beta n F E^o}{RT} \right] \dots \dots \dots (II.64)$$

$$i_o = n F k_R^o C_o^{1-\beta} C_R^\beta \exp \left[ \frac{(1-\beta) n F E^o}{RT} \right]$$

donde ambas expresiones son en efecto idénticas si

$$k^{\circ} = k_{\circ}^{\circ} \exp \left[ - \frac{\beta n F E^{\circ}}{RT} \right] = k_{R}^{\circ} \exp \left[ \frac{(1-\beta) n F E^{\circ}}{RT} \right] \dots\dots\dots (II.65)$$

con lo que

$$i_{\circ} = n F k_{\circ}^{\circ} C_{\circ}^{1-\beta} C_{R}^{\beta} \dots\dots\dots (II.66)$$

y también

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{\circ}^{\circ}}{k_{R}^{\circ}}$$

La expresión (II.66) pone en evidencia que, si bien  $i_{\circ}$  depende de la concentración de productos y reactivos,  $k^{\circ}$  resulta independiente de ésta y el potencial del electrodo, dependiendo solo del estado tipo elegido para la escala de potenciales de electrodo. A  $k^{\circ}$  se le denomina constante de velocidad tipo y sus unidades son  $\text{cm.s}^{-1}$ .

Finalmente de (II.35), (II.61) y (II.65) la corriente puede expresarse según

$$i = n F k^{\circ} \left\{ C_{\circ} \exp \left[ - \frac{\beta n F (E - E^{\circ})}{RT} \right] - C_{R} \exp \left[ \frac{(1-\beta) n F (E - E^{\circ})}{RT} \right] \right\} \dots (II.67)$$

## FOTOELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES

En la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica o química -- (redox), la luz en la región visible actúa excitando los electrones. La absorción de un fotón por un átomo o molécula impulsa a un electrón de un nivel de baja energía a otro de mayor energía. La longitud de onda que causa esta transición es aquella que es igual o mayor que la diferencia de energías entre los dos orbitales,  $E_{BP}$  (energía de banda prohibida). El resultado es un par electrón-hueco, formado por la promoción de un electrón interno. Esto produce un estado excitado  $S^*$ , (Fig. II.9).

Si los pares electrón-hueco pueden ser separados, de manera que los electrones fluyan a una especie aceptora apropiada, y los huecos a una especie donadora, entonces la energía de la luz podrá ser almacenada, como energía química.

Sin embargo, los estados excitados son de corta vida (de nanosegundos a milisegundos) y los pares electrón-hueco frecuentemente se recombinan muy rápido, degradando la energía luminosa captada en calor, o en algunos casos con emisión de fotones, como fosforescencia. Para lograr la utilización de la luz en otra forma que no sea calor, se debe hacer la separación de los pares antes de la recombinación.

En un conductor metálico, la energía libre media de los electrones no puede alterarse en forma apreciable, aún bajo condiciones de intensa iluminación, debido a la gran cantidad de electrones con energías cercanas al nivel de Fermi, que tienden a estabilizar el nivel medio de energía favoreciendo una rápida recombinación electrón-hueco.

La situación es completamente distinta en un semiconductor, debido a la presencia de una banda prohibida que, una vez excitado el electrón, impide una rápida recombinación electrón-hueco y, bajo condiciones adecuadas, favorece la aparición de una corriente eléctrica al establecerse un flujo neto de electrones o huecos a través del sistema. Los procesos de excitación electrónica se muestran en la (Fig. II.10).

En condiciones de presión y temperatura constantes, el cambio de energía libre de un sistema se asocia al cambio en el potencial químico. La medida en que se altera la energía libre de los electrones y huecos al iluminarse el semiconductor depende del grado de recombinación y del número de electrones ( $n_0$ ) y huecos ( $p_0$ ) presentes inicialmente en el equilibrio en oscuro.

Si suponemos que la distribución de energía de cada uno de los portadores

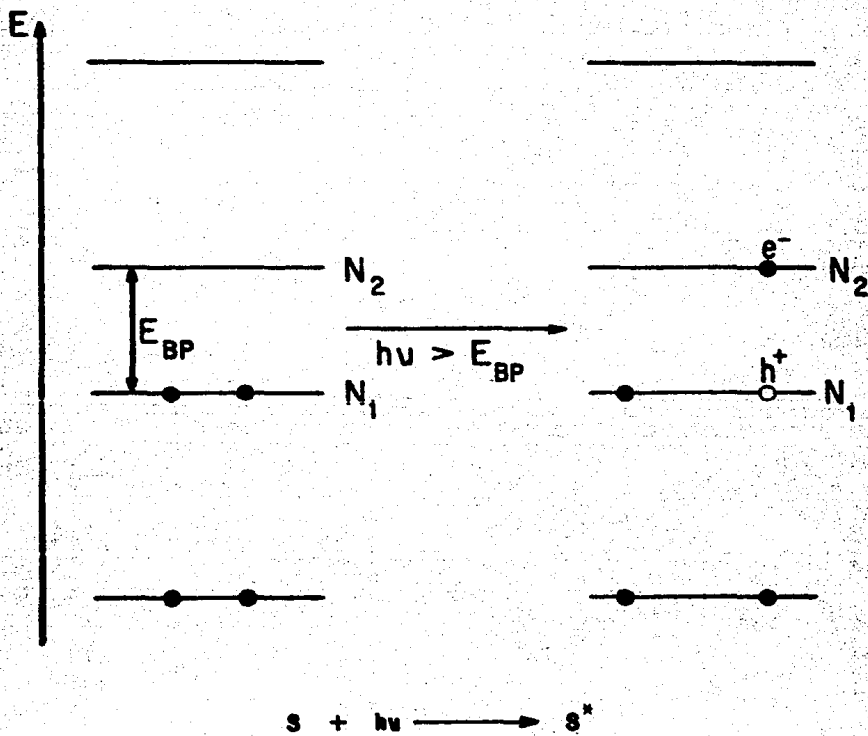
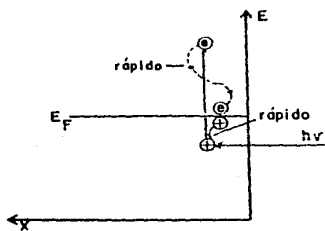
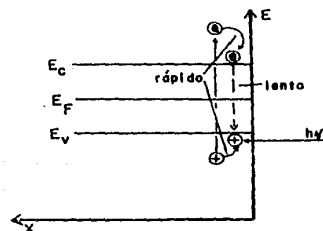


Fig. II.9. Orbitales electrónicos y absorción de la luz por átomos o moléculas S.



(a)



(b)

Fig: II. 10. Procesos de excitación electrónica en un metal (a) y en un semiconductor (b)

de carga alcanza un nuevo equilibrio en condiciones de iluminación, el cambio en la energía libre estará expresada por las ecuaciones

$$\Delta \mu_e = RT \ln\left(1 + \frac{\Delta n^*}{n_0}\right)$$

$$\Delta \mu_p = RT \ln\left(1 + \frac{\Delta p^*}{p_0}\right)$$

para los electrones y huecos respectivamente.

En ausencia de estados localizados que atrapen electrones o huecos, las concentraciones en exceso ( $\Delta n^*$  y  $\Delta p^*$ ) deberán ser iguales para mantener la electroneutralidad.

De las ecuaciones anteriores se puede ver que para un semiconductor tipo p, el cambio de energía libre es mucho más apreciable en los electrones (portadores minoritarios en este caso), ya que  $\frac{\Delta n^*}{n_0} > \frac{\Delta p^*}{p_0}$  debido a que  $p_0 > n_0$ .

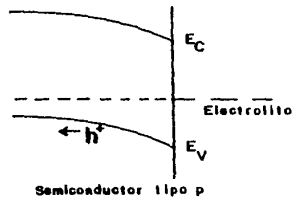
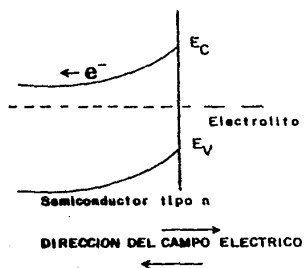
A esto se debe que los efectos fotoelectroquímicos de importancia en semiconductores se basan en el comportamiento de los portadores minoritarios.

#### EFFECTO DEL ELECTROLITO

La presencia de un par óxido-reductor en el electrolito, que permita la transferencia de carga de o hacia el semiconductor, es de gran importancia en la fotoelectroquímica.

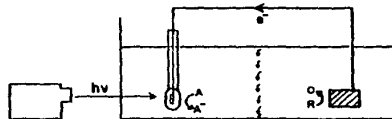
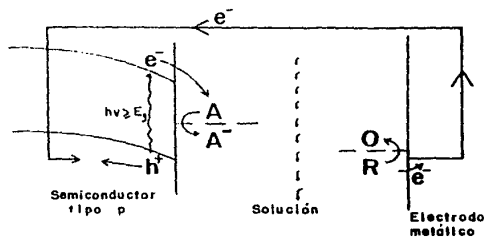
Cuando el semiconductor se pone en contacto con la solución, debido a la transferencia de carga se observa la aparición de un campo eléctrico con una profundidad de 5 a 200 nm. Para un semiconductor tipo n el campo se forma usualmente en dirección del interior hacia la superficie y se representa por un doblamiento de las bandas para crear una zona de empobrecimiento (Fig. II.11). En esta clase de diagramas, la energía del electrón aumenta de abajo hacia arriba, es decir de la banda de valencia hacia la de conducción, por lo que los electrones tienden a moverse espontáneamente "hacia abajo" y los huecos "hacia arriba". Cuando por efecto de la iluminación se forma un par electrón-hueco, el campo eléctrico favorece la separación, desplazándose el electrón hacia el seno del material a través de la banda de conducción y, el hueco hacia la super





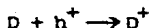
LA ENERGIA DEL ELECTRON AUMENTA  
LA ENERGIA DEL HUECO DISMINUYE

Figura 11.11 Formación de regiones de empobrecimiento.

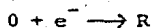


Funcionamiento bajo iluminación de una celda constituida por un cátodo semiconductor y un ánodo metálico.

ficie a través de la banda de valencia. Si la solución contiene especies reductoras (D), cuyo potencial estándar de óxido-reducción se encuentre por arriba del nivel de la banda de valencia, dichas especies serán oxidadas por los huecos provenientes del semiconductor:



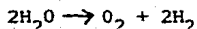
Por otra parte, el electrón excitado podría transferirse a través de un contacto adecuado hacia un contraelectrodo metálico donde alguna especie en forma oxidada pudiera ser reducida:



De esta manera, la combinación de un semiconductor tipo n y un contraelectrodo metálico inmersos en un electrolito, constituiría una celda fotoelectroquímica en la que la luz proporciona la energía para la reacción:



Por ejemplo, si O y D fueran moléculas de agua, en la celda se produciría la reacción:



Por diversas razones, a la fecha no se ha logrado realizar esta promisoriosa reacción con una eficiencia aceptable. A ello se debe que la investigación en este campo sea muy intensa.

Las celdas construidas con un semiconductor tipo p funcionan en forma similar. Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución que contiene un par óxido-reductor cuyo potencial estándar se encuentra dentro de la banda prohibida, de nuevo tenderán a igualarse los potenciales y aparecerá un campo eléctrico que apunta, en este caso, de la superficie hacia el interior. Dado de que las bandas se doblan ahora en sentido opuesto al mencionado anteriormente, al generarse los pares electrón-hueco, son los electrones los que se desplazan hacia la superficie y la atraviesan para reducir a las especies en solución. Así se tiene que la luz promueve fotoreducciones en se

miconductores p y fotooxidaciones en semiconductores n. (Fig. II.12).

La ocurrencia de reacciones químicas en la superficie del electrodo, también implica la posibilidad de que el material semiconductor reaccione. Esto es que, los huecos fotogenerados producidos por el semiconductor tipo n pueden causar una oxidación en la superficie del electrodo, produciendo una capa que pueda bloquear la reacción química, o que se disuelva el electrodo. La estabilidad de los electrodos semiconductores bajo iluminación es de preponderante importancia en las celdas fotoelectroquímicas.

Sin embargo, la estabilidad puede ser obtenida si se elige un par redox apropiado, o un solvente determinado, o una modificación en la superficie del semiconductor.

### CONFIGURACION DE CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS

El diseño de celdas fotoelectroquímicas, las cuales convierten la energía radiante en energía química está basado en las propiedades de la solución y -- del semiconductor.

A continuación se dan las variables que se deben tener presentes, en cuanto a los materiales de construcción:

1.- Energía de banda prohibida. Los valores de  $E_{BP}$  deben ser lo más pequeños posibles, de acuerdo con la reacción global que se lleva en la celda. La máxima eficiencia para la utilización de la energía solar ocurre para  $E_{BP}$  de 1.1 a 1.3 eV, así como también se pueden utilizar valores de 2.0 eV con eficiencias razonables.

2.- Localización de los límites de banda. Los valores de  $E_{BC}$  y  $E_{BV}$ , que están representados como los correspondientes niveles redox, deben ser compatibles con las medias reacciones deseadas.

3.- Estabilidad. La estabilidad es muy importante en la construcción de los electrodos. El problema principal con los electrodos semiconductores tipo n, es que los huecos generados al moverse hacia la interfase pueden oxidar al electrodo mismo. Si el potencial estandar del par redox, es más positivo que el  $E_D^0$  (potencial estandar de disolución anódica), un ataque directo de los -- huecos al semiconductor es termodinámicamente posible. En este caso se puede cambiar el solvente por uno no acuoso o disminuir la actividad del agua, entonces  $E_D^0$  puede hacerse más positivo y la estabilidad puede ser aumentada.

4.- Nivel de impurezas. El espesor de la región de carga espacial y la -

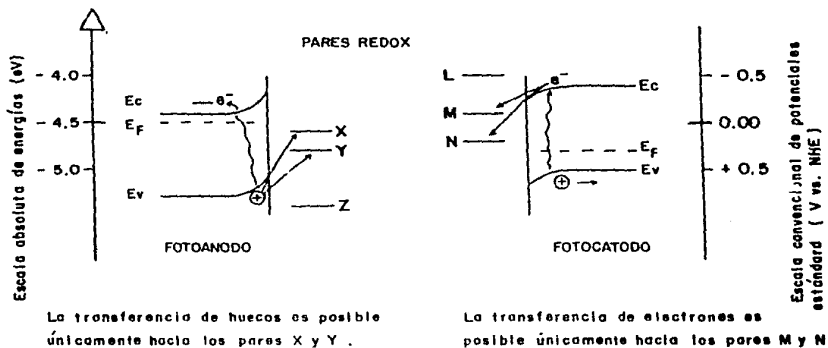


Figura II.12. PROCESOS DE FOTOOXIDACION Y FOTOREDUCCION EN UN SISTEMA SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO.

resistencia del semiconductor están controlados por el nivel de impurezas del material. Esta debe ser ajustada para que la región de carga espacial se extienda lo suficientemente dentro del semiconductor, para que toda la luz incidente sea absorbida.

5.- Cristalinidad. Debido a su producción y bajo costo, se prefieren --- electrodos semiconductores policristalinos. Hay varias maneras de prepararlos (deposición de vapores químicos, evaporación a vacío, sputtering, electrodeposición) y en muchos casos muestran eficiencias muy cercanas a las obtenidas con materiales monocristalinos.

6.- Tratamientos superficiales. La naturaleza de la superficie del semiconductor puede ser un factor importante en la eficiencia, puesto que los estados superficiales pueden actuar como centros donde se recombinen los pares - - electrón-husco. Es por ello que se han usado diferentes métodos de tratamiento de la superficie, que pueden ser químicos o físicos.

7.- Par redox. Los pares redox elegidos deben satisfacer una serie de requerimientos. Ambas formas (oxidada y reducida) deben ser estables y solubles ( $> 1M$ ) para prevenir el control de la corriente por transporte de masa. La rapidez de transferencia heterogénea de electrones debe ser rápida y los potenciales redox apropiados para dar el resultado final deseado.

## VENTAJAS Y PROBLEMAS DE LAS CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS

### VENTAJAS:

a) La principal ventaja de este tipo de celdas es su simple y excelente - contacto entre la fase líquida y el semiconductor policristalino, mientras que 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 básicas, 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, produzca energía eléctrica y sea capaz de almacenarla, este es otro - punto a favor de éste tipo de sistemas.

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

### 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 electro - lítica cuando ésta sea sensible al aire, es otra desventaja.

c) Finalmente, el relativamente alto volumen 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 un milímetro ó menos.

## CAPITULO III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los electrodos de trabajo se prepararon mediante pastillado, con una prensa controlando la presión aplicada; despues del prensado se efectúa la sinterización, que sirve para tener una mayor adherencia de los polvos.

De las pruebas de solubilidad efectuadas al  $V_2O_5$ , se decide utilizar como electrolito soporte al KCl 0.5M..

Para conocer las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas del  $V_2O_5$ , se efectuaron los siguientes estudios: en obscuro, del control difusional, con iluminación, del tratamiento superficial y por último un breve estudio en obscuro para un conductor, ésto último con el fin de hacer comparaciones.

## PREPARACION DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Para la caracterización del material se deben fabricar electrodos que sean manuable y de fácil construcción en el laboratorio, la forma más accesible es el pastillado, ya que solo se requiere de una prensa y un molde.

El molde se llena con cierta cantidad de polvo de  $V_2O_5$  y se prensa para su compactación. El control de la presión es un factor que afecta la calidad de la pastilla; en este caso se observó que la presión óptima para obtener las pastillas más resistentes es de  $150 \text{ Kg/cm}^2$ , ya que cuando se aplicaba una presión menor o mayor al valor mencionado, las pastillas se rompían al intentar sacarlas del molde.

Después del prensado se procede a efectuar la sinterización, que nos sirve para tener una mayor adherencia de los polvos, por medio de la temperatura, y como en el presente trabajo se emplea  $V_2O_5$ , el cual funde a  $660^\circ\text{C}$  con pequeños cambios en su composición, se debe elegir una temperatura de sinterización que no afecte la estructura del  $V_2O_5$ .

Se efectuó un primer experimento con una temperatura de sinterización de  $590^\circ\text{C}$  durante 24 Hrs., observándose que algunas pastillas se fundieron parcialmente, ya que su superficie se deformó y se tornó color violeta.

Se hizo otro experimento con una temperatura de sinterización de  $530^\circ\text{C}$  y se encontró que las pastillas no sufrían cambios como en el caso anterior, por lo que la sinterización de las pastillas de  $V_2O_5$  se realiza a  $530^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 24 Hrs..

Una vez obtenidas las pastillas se les acondiciona para ser utilizadas como electrodos con un contacto óhmico hecho por medio de una lámina de oro adherida con pintura de plata de alta conductividad.

Para conseguir una mayor adherencia de la lámina de oro con la pastilla, además de la pintura de plata se adiciona una pequeña cantidad de pegamento epoxi (resina).

Con el fin de evitar el contacto del oro con la solución, se recubre el electrodo con silicón sellador, el cual ayuda además a proteger la pastilla.

Es pertinente aclarar en este punto, que no se encontraron trabajos experimentales, reportados en la bibliografía consultada en México sobre este tema, por lo que todo lo que a continuación se presenta no se basa en ningún experimento previo.

De acuerdo con las pruebas de solubilidad efectuadas al  $V_2O_5$ , se selecciona como primer electrolito el  $\text{KCl } 0.5 \text{ M}$  (ver tabla IV.1).



TABLA IV.1

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DEL  $V_2O_5$  (PASTILLADO).

SOLUCION		PH	OBSERVACIONES
$H_2SO_4$	0.1M	1	El ataque es observable hasta despues de una hora de estar la pastilla en solución.
$H_2SO_4$	0.1M	0	El ataque empieza a los 30 minutos, a la hora casi se disuelve totalmente.
$H_2SO_4$	Conc.		En 10 minutos la solución se torna amarillenta y comienza disolución lenta.
NaOH	0.1M		Disolución rápida, tornándose solución amarillenta.
HCl	0.1284M		No sucede nada durante más de una Hr.
$HNO_3$	Conc.		No sucede nada durante 30 minutos.
HCl	Conc.		A los 7 minutos hay disolución y la solución se torna amarillenta.
KCl	0.5M	7	No sucede nada.
$Na_2SO_4$	0.5M	7	No sucede nada.

## ESTUDIO EN OSCURO

El primer estudio que se efectuó fue probar el electrolito en el rango de potenciales de -1.5 a +1.5 volts por medio de voltametría cíclica, que es la técnica que se utiliza para el presente estudio. El rango de -1.5v a +1.5v se elige debido a que este rango cubre casi todos los potenciales estandar del electrodo de las diversas reacciones que pudieran ocurrir entre las especies presentes.

Los primeros estudios se efectuaron con velocidades de barrido de 50 y -20mv/sec y posteriormente se decidió trabajar con 5mv/sec, observándose que la forma de las curvas es diferente variando la velocidad de barrido y que a velocidades bajas se hacen notorios los picos de difusión. Se disminuyó aún más la velocidad de barrido hasta 1mv/sec, encontrándose que en este punto los picos son más notorios y a partir de ese momento se decidió trabajar con la velocidad de barrido antes mencionada, ya que de esta forma se obtienen las mejores voltametrías cíclicas del  $V_2O_5$ .

Por los resultados obtenidos en el KCl y de acuerdo a la tabla IV.1, se -

decidió que éste debe ser el electrolito soporte.

Ya seleccionado el electrolito soporte se prueba a hacer las voltametrías con las siguientes especies electroactivas:

$K_3Fe(CN)_6$  0.025M;  $K_4Fe(CN)_6$  0.025M y el par redox correspondiente, también - - 0.025M, todos en KCl 0.5M. Observándose picos de difusión en el rango de - - - -1.5V a +1.5V, por lo que se decide trabajar siempre en este rango.

Los resultados de estos experimentos se presentan en el siguiente capítulo.

#### ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL

Con el fin de obtener información acerca del mecanismo de transporte de iones se hacen voltametrías con los electrolitos mencionados en el párrafo anterior, pero agitando en el compartimiento de la celda donde se tiene el electrodo de trabajo.

#### ESTUDIO CON ILUMINACION

Para observar el efecto de la luz sobre los electrodos policristalinos, se hacen las voltametrías cíclicas nuevamente, pero esta vez iluminando los -- electrodos con una lámpara de Xenón y con las mismas condiciones que se trabajaron en oscuro.

Con el objeto de separar las respuestas de los electrodos bajo ilumina--- ción, cuando se encuentran en electrolito soporte y cuando se encuentran en -- presencia de una especie electroactiva, se decide hacer primero las voltame--- trías con electrolito soporte y después con la solución de par redox.

Los pasos seguidos para algunas voltametrías son:  
voltametría en oscuro, voltametría con iluminación, suspensión de la ilumina--- ción y nuevamente voltametría en oscuro.

En algunos casos además de los pasos anteriores se prueba hacer nuevas -- iluminaciones ó iluminaciones intermitentes, para observar la rapidez de res--- puesta a la luz.

Otra prueba realizada para determinar esta rapidez es detener el poten--- cial en cualquier punto, esperar que la corriente llegue a un mínimo e ilumi--- nar. Cabe aclarar en este punto que los estudios bajo iluminación no se con--- cluyeron debido a que se descompuso la lámpara de Xenón, no quedando reparada en el transcurso de la ejecución de experimentos posteriores.

## ESTUDIO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL

Con el fin de observar el efecto que puede causar un material depositado en la superficie de un electrodo de  $V_2O_5$ , esto es, la impurificación del electrodo, se depositó en la superficie de uno de los electrodos, platino; el dispositivo usado para efectuar la deposición, se denomina sputtering; y de esta forma se efectuaron voltametrías sin agitación y con agitación.

## BREVE ESTUDIO EN OSCURO PARA UN CONDUCTOR

La última parte de este trabajo experimental está constituida por una serie de voltametrías cíclicas efectuadas bajo todas las condiciones mencionadas con anterioridad, pero ahora teniendo como electrodo de trabajo a un electrodo de platino.

El objeto de esto es comparar el comportamiento de un conductor, como es el platino, con un posible semiconductor, como es el  $V_2O_5$ .

NOTA.- La respuesta de un electrodo de  $V_2O_5$  ante un cambio externo es lenta, esto se concluye ya que las voltametrías cíclicas más claras se obtienen a una velocidad de barrido muy pequeña (1mV/sec), esto implica un tiempo de 1 Hr 40 min. para que se efectue una voltametría cíclica. Esto conlleva a un tiempo largo para lograr la estabilización del electrodo, por lo que todos los estudios efectuados se realizaron con electrodos no estabilizados.

## CAPITULO IV

## TECNICAS Y MATERIALES EMPLEADOS

Para lograr una mayor adherencia de los polvos en la preparación de los electrodos se usa el sinterizado, el cual es un proceso de unión de polvos finos por medio de temperatura.

La técnica utilizada para efectuar los diferentes estudios - fué la voltametría cíclica, en la cual el potencial es barrido - con respecto al tiempo linealmente, con velocidades variables.

El  $V_2O_5$  utilizado para efectuar los estudios es policristalino.

El dispositivo usado para efectuar la voltametría cíclica es un potencióstato, y para los estudios con iluminación se utilizó una lámpara de Xenón. El electrodo de referencia usado, es un electrodo de Calomel saturado. La celda utilizada en todos los estudios está constituida de tres compartimientos, para colocar en ellos los tres electrodos usados: el electrodo de referencia, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Para el estudio del tratamiento superficial, se usó el - - - Sputtering para depositar platino en la superficie de un electrodo de  $V_2O_5$ .

## SINTERIZADO

Se llama sinterizado al proceso de unión de polvos finos o fibras por medio de temperatura, confiriendo a la masa suficiente cohesión a pesar de que la temperatura está lejos de fundir el material. Usualmente este proceso va acompañado de un incremento en la conductividad, resistencia mecánica, ductibilidad y en muchos casos de la densidad.

La sinterización se realiza por un transporte de masa por flujo viscoso, evaporación y condensación, o difusión.

Este proceso de enlace de polvos finos se utiliza cuando constituye un método económico de fabricación de un cuerpo en particular.

El tamaño de partícula que se emplea oscila entre 0.5 y 200 micras. Si se desea un incremento en la densidad se utiliza una mezcla de polvos de tamaño fino y grande. Si por el contrario se desea obtener un cuerpo poroso se utilizará un polvo que fluctue en un intervalo pequeño.

La preparación para el sinterizado consiste en prensado y consolidación del polvo con el fin de colocar a las partículas en contacto íntimo. El método de prensado depende de la forma, compresibilidad y resistencia mecánica del material en sí. Las técnicas de prensado que se usan son: extrusión con dados, prensado isostático (la presión se transmite uniformemente en todas direcciones por medio de un gas o líquido) y moldeo por desplazamiento.

El cambio de las propiedades durante la sinterización es una consecuencia de la modificación de tamaño, forma del cuerpo y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se aproxime a un punto en el que se produzca un transporte de masa. La temperatura involucrada está próxima a la de recristalización del material y, de hecho, el mecanismo de sinterización comprende movimientos atómicos parecidos a los de la recristalización. Generalmente la distancia promedio de la migración es similar al tamaño de la partícula.

En la figura III.1 se ilustra un mecanismo de sinterización esférica y consiste en la evaporación desde la superficie convexa y la condensación en la cóncava del cuello.

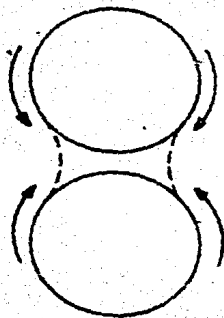


Fig. III.1. Transporte de masa en la sinterización de esferas.

## VOLTAMETRIA CICLICA

Para el estudio de un sistema electroquímico, se utilizan diferentes métodos basados en causar una perturbación al sistema y obtener una respuesta que nos permita conocerlo.

Estos métodos se dividen en dos grupos: estacionarios (potenciostático, galvanostático y galvanostático indirecto) y no estacionarios (cronoamperometría de impulso sencillo y doble, cronoamperometría ciclica, voltametría y voltametría ciclica). La selección del método electroquímico a usar es hecha en base a la información deseada del sistema.

El dispositivo experimental para obtener curvas de intensidad-potencial, está constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior, incluido el aparato de medida. El sistema electródico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito de polarización.

La reacción en estudio se lleva a cabo en el electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo, el cual debe ser estable, reproducible y durante todo el experimento no debe pasar corriente por él, para que su potencial permanezca constante, y debe estar tan cerca del electrodo de trabajo como sea posible, para evitar que exista una resistencia debida a la solución.

La concentración de las especies es una variable muy importante, ya que el flujo de corriente está limitado por la relación de transferencia de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo.

Esta relación de transferencia depende normalmente de tres procesos: a) convección, b) migración y c) difusión.

La transferencia convectiva por agitación es el mejor procedimiento para mantener la corriente farádica, si bien no es fácilmente reproducible o predecible teóricamente. Ciertos sistemas de agitación, tales como el electrodo rotatorio de platino, han sido empleados satisfactoriamente, aunque en la práctica se trabaja normalmente con soluciones en reposo en las que, si el tiempo de polarización no es muy prolongado, puede despreciarse el transporte

convectivo.

En tales condiciones, la masa transferida aparece mediante la combinación de procesos de difusión y migración, y por varias razones es conveniente simplificar el proceso aun más, suprimiendo el papel desempeñado por la migración. En una solución diluida, el agotamiento del electrolito en las inmediaciones del electrodo, da como resultado un incremento de la resistencia óhmica que — presenta diversos inconvenientes instrumentales, ya que parte del potencial aplicado se emplea en la caída  $iR$  ( $i$  = intensidad de corriente,  $R$  = resistencia).

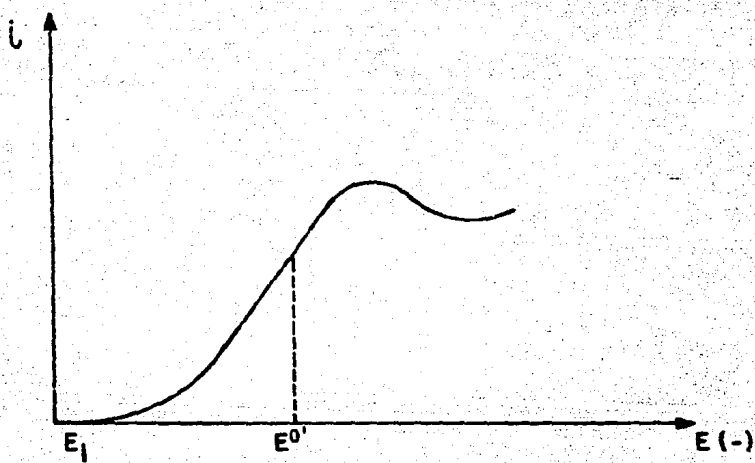
Esta caída óhmica tiende probablemente a un continuo cambio de forma, cuyas consecuencias se ignoran. Todas estas incertidumbres pueden disiparse añadiendo en exceso al sistema, un electrolito soporte o inerte, cuya función es mantener uniforme una baja resistencia óhmica constante de la solución, y que el transporte del material electroactivo a la superficie del electrodo se produzca solamente por difusión.

De los métodos electroquímicos mencionados anteriormente, del que se puede obtener mayor información con una curva  $i$  vs  $E$  obtenida directamente, es la voltametría. En esta técnica, el potencial es barrido con respecto al tiempo linealmente, con velocidades variables. También se le puede conocer a la voltametría como cronamperometría de barrido lineal de potencial. Una curva típica de voltametría es la que se muestra en la figura III.2.

Si el registro de potencial se hace a un valor más positivo que  $E^\circ$ , para la reducción, solamente fluirá corriente farádica por un tiempo. Cuando el potencial del electrodo se acerca a la vecindad de  $E^\circ$ , la reducción comienza y la corriente empieza a fluir. Conforme el potencial se hace mas negativo, la concentración en la superficie del electrodo de las especies oxidadas disminuye, por lo tanto el flujo hacia la superficie y la corriente se incrementan; conforme el potencial se mueve después de  $E^\circ$ , la concentración de especies oxidadas es mas pequeña, y la transferencia de masa alcanza su máxima velocidad, y la intensidad decae, observándose una curva  $i - E$  con un pico.

Consideremos ahora, lo que sucede si se regresa el barrido de potencial; de repente, se cambia la dirección del potencial hacia el lado positivo, y en las vecindades del electrodo existe una alta concentración de especies reducidas. Conforme el potencial se acerca a  $E^\circ$ , las especies reducidas se oxidan y fluye una corriente anódica, obteniéndose una curva con un pico, muy similar a la anterior por las mismas razones. A esta técnica de variación lineal del potencial del electrodo de trabajo entre dos puntos fijos de potencial, se deno-





**Fig III.2. Curva típica de HE obteni -  
da en voltametría.  $E_1$  es el potencial inicial.**

mina voltametría cíclica, (Fig. III.3).

La voltametría cíclica ha venido a ser una técnica muy popular para estudios electroquímicos iniciales de nuevos sistemas, y provee información acerca de reacciones complicadas en el electrodo.

La ecuación que rige la intensidad de pico es:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^* \dots\dots\dots(III.1)$$

donde:

$n$  = Número de electrones intercambiados

$A$  = Area del electrodo,  $cm^2$

$D_o$  = Coeficiente de difusión de las especies,  $cm^2/s$

$C_o^*$  = Concentración de las especies en el seno,  $mol/cm^3$

$i_p$  = Intensidad de corriente de pico, Amperes

$v$  = Velocidad de barrido de potencial, V/sec

#### MATERIALES MONOCRISTALINOS Y POLICRISTALINOS

Se usa la definición de sólido para denotar algún material cuyas partículas constituyentes (átomos, iones o moléculas) están relativamente fijos, a excepción de las vibraciones térmicas, y en el que además podemos encontrar una o varias fases. En este estado sólido se encuentran dos extremos, uno de perfecto orden y otro en el cual los átomos iones o moléculas están en completo desorden.

Es raro encontrar el extremo de perfecto orden (Fig. III.4), en el cual el patrón atómico o unidad reticular cristalina se extiende intacta a través del sólido, manifestándose en forma macroscópica. Es mas común encontrar cristales que tienen pequeñas imperfecciones en el patrón atómico, (Fig. III4a).

La manifestación más obvia de orden cristalino en una escala microscópica y macroscópica, es la de un cristal producido de forma espontánea, por ejemplo, un copo de nieve que tiene forma hexagonal como la predicha por el hielo.

El término monocristal, implica un sólido en el cual el patrón atómico — está interrumpido por pequeñas imperfecciones y para muchos casos esas imperfecciones se ignoran.

El extremo de completo desorden es también raro, y aún en algunos sólidos amorfos se encuentra un pequeño orden después de una gran región de desorden.

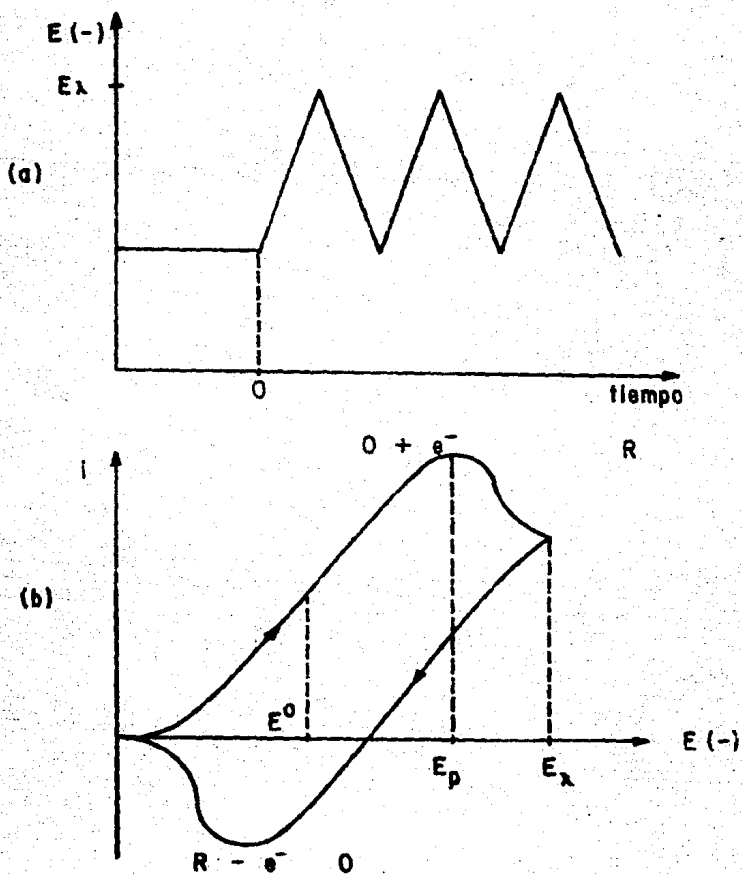


Fig. III.3. Voltametría Cíclica. (a) Barrido cíclico de  $E$  vs  $t$ . (b) Voltamograma cíclico resultante.

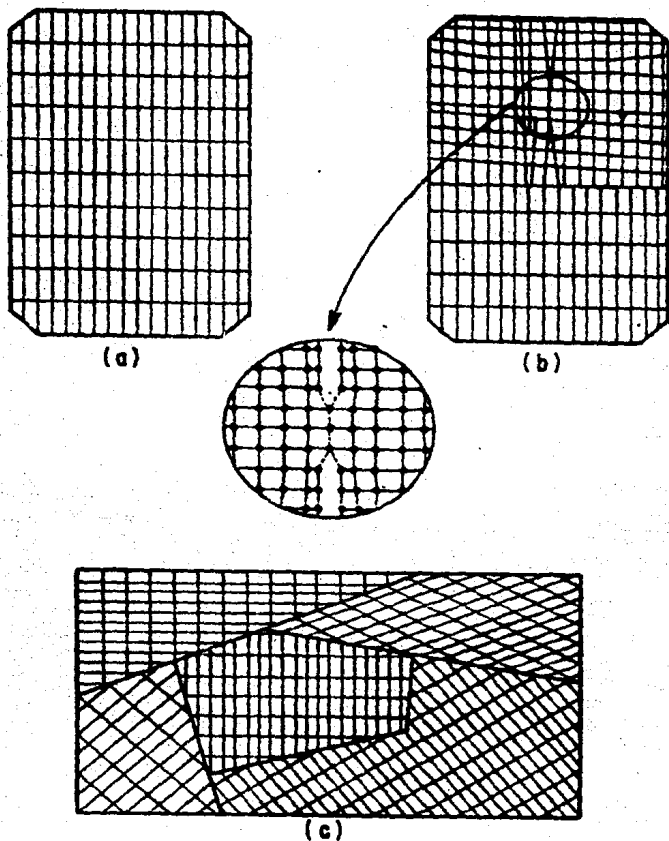


Fig. III. 4. Representación bidimensional de orden cristalino:  
(a) monocristal perfecto, (b) monocristal con imperfección y (c) material policristalino.

Entre los dos extremos, pueden existir muchos estados intermedios. Por ejemplo, un sólido puede ser un agregado de cristales, en cuyo caso a tales masas se les dá el nombre de "policristales".

Un policristal es una sola fase, y consiste en un agregado de cristales que tienen diferente orientación, (Fig. III.4c). Los cristales individuales (monocristales) en tales agregados se conocen como granos.

#### PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DEL $V_2O_5$

El pentóxido de vanadio se prepara por calentamiento del metavanadiato de amonio:  $NH_4VO_3$ . Su composición es : oxígeno 43.98% y vanadio 56.02%. Su gravedad específica es 3.35.

Los cristales que constituyen el pentóxido de vanadio son ortorrómbicos y de un color que va desde el amarillo hasta el café. Funde sin disociación a  $660^\circ C$  y cristaliza de nuevo desde el estado de fusión en la forma de agujas rojas largas. Por encima de la temperatura de fusión su reactividad es extremadamente elevada y disuelve muchos materiales ácidos, básicos y metálicos. Se disocia en dióxido de vanadio y oxígeno a temperaturas ligeramente superiores a las de fusión. La disociación es reversible, y la presión parcial de equilibrio del oxígeno es reproducible si la fase condensada permanece inalterable; pero un gran cambio en la presión de oxígeno, acompaña a pequeños cambios en la composición. Este comportamiento está estrechamente asociado probablemente con el comportamiento catalítico del pentóxido de vanadio.

El pentóxido de vanadio es poco soluble en agua: 0.8 gr/100ml  $H_2O$  a  $20^\circ C$ ; la solución es ácida. Reacciona con soluciones alcalinas, las cuales forman vanadatos solubles, y con soluciones de ácidos enérgicos, las cuales forman sales de vanadio, probablemente como sales de  $VO^{3+}$ .

Las soluciones coloidales del pentóxido de vanadio se forman vertiendo lentamente en agua el  $V_2O_5$  fundido. En estos soles el  $V_2O_5$  está como partículas en forma de varillas y los soles presentan birrefringencia en corrientes.

Tanto en estabilidad como en facilidad para formar ácidos, el  $V_2O_5$  está situado entre los óxidos superiores de los dos elementos vecinos. Es más ácido que el dióxido de titanio y más estable que el óxido de cromo.

**TOXICIDAD.** El  $V_2O_5$  causa irritación al sistema respiratorio y puede causar: palidez en la piel, dolor en el pecho, tos, disnea, pulsación rápida del corazón y cambios en el pulmón. Cuando es ingerido causa disturbios gastrointestinales y puede causar alergia.

USOS Y APLICACIONES. El pentóxido de vanadio se utiliza como catalizador en la oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , de alcohol a acetaldehído, etc; en la fabricación de vidrio para eliminar las longitudes de onda inferiores a  $3589\text{\AA}$ , (inhibe la transmisión de luz ultravioleta). También se usa como depolizador, como revelador en fotografía; en la forma de vanadato de amonio es más usado en la fabricación y manufactura de anilina negra.

#### DESCRIPCION Y CARACTERISTICAS DEL EQUIPO

El equipo utilizado para la voltametría cíclica es un potencióstato/galvanostato PAR-173, el cual se acopla a un programador universal PAR-175 y un registrador PAR-RE0073.

Con el programador se elige el potencial inicial, el límite superior e inferior, así como la dirección inicial de barrido para las condiciones de operación deseadas. Este programa pasa al potencióstato, el cual lo manda a la celda de trabajo de donde regresa una señal de intensidad de corriente que llega primero al potencióstato y luego es enviada al registrador. Esta es la operación básica de la voltametría cíclica. Mas adelante se describirá con detalle el potencióstato.

La iluminación se hace con una lámpara de Xe de 150 W, modelo 6253 de la compañía ORIEL, alimentada con una fuente de poder universal de 75-200 W, modelo 8500 de la misma compañía, la cual utiliza una corriente directa de 220 V.

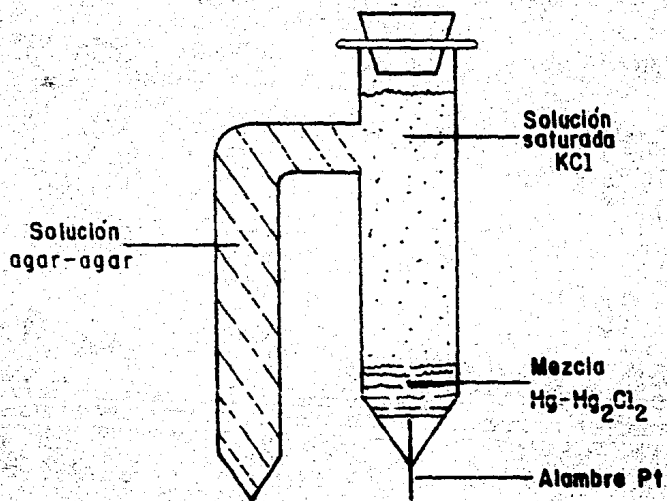
#### CONSTRUCCION DEL ELECTRODO DE REFERENCIA

El electrodo de referencia usado es un electrodo de calomel saturado (SEC), el cual se construye con la misma técnica empleada en estudios similares.

En la (Fig. III.5), se muestra el electrodo ya construido. El cuerpo del electrodo se construye en el taller de vidrio de la Facultad de Química, en donde se suelda el alambre de platino, que posteriormente es el contacto del electrodo con el circuito externo.

El brazo del electrodo que hace contacto con la solución de trabajo, se llena con solución saturada de KCl y agar-agar en caliente, dejándose enfriar hasta su solidificación.

La construcción del electrodo en sí, se hace colocando una pequeña cantidad de Hg metálico hasta cubrir el alambre de platino, se añade una porción de  $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$ , se llena con solución saturada de KCl y se tapa el electrodo.



**Fig. III.5. Configuración del electrodo de calomel utilizado.**

## CONFIGURACION DE LA CELDA DE TRABAJO

La celda de trabajo utilizada consta de tres compartimientos, unidos por medio de vidrio poroso, (Fig. III.6). En el compartimiento del centro se cuenta con una ventana de cuarzo para facilitar la iluminación (el vidrio absorbe en la región ultravioleta), y es donde se coloca el electrodo de trabajo. En los compartimientos laterales se colocan indistintamente el electrodo de referencia y el contraelectrodo. En este tipo de celda, el electrodo de referencia está separado del electrodo de trabajo, lo cual no es recomendable, ya que la caída  $iR$  puede ser grande. Lo que se recomienda en este caso, es medir la magnitud de la caída  $iR$  y compensarla por medio del potencióstato, para que no introduzca un error en las mediciones.

La elección de este tipo de celda se debió a varias razones: se puede trabajar en condiciones de iluminación y en oscuro; el electrodo de referencia está separado de la solución de trabajo, evitando así una contaminación.

## ELECTROLITO SOPORTE

Una de las partes más importantes de un sistema electroquímico es el electrolito en el cual se trabaja; es por ello que se debe hacer una buena elección de éste. Las características principales que debe presentar un electrolito — son las siguientes:

De preferencia, que no tenga reacciones con los electrodos.

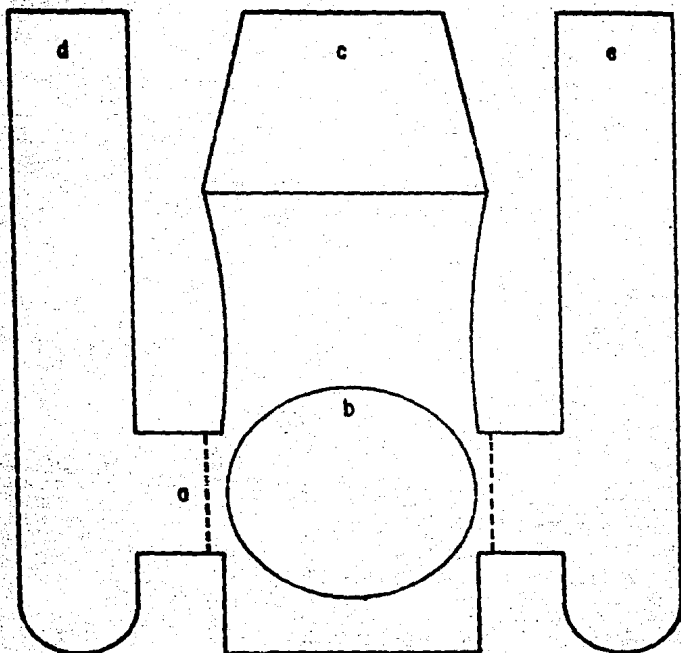
Deberá tener una concentración de una sal inerte aproximadamente 10 veces mayor que la especie en estudio.

Que no presente respuesta en el rango de potencial elegido para el estudio con un par redox, con el fin de evitar confusiones cuando se interpretan los resultados.

Que las reacciones del par redox sean reversibles.



- a) Vidrio Poroso.
- b) Ventana de Cuarzo.
- c) Compartimiento centra .
- d) Compartimiento electrodo de referencia.
- e) Compartimiento contra - electrodo.



**Fig. III. 6. Configuración de la celda de trabajo.**

## POTENCIOSTATO

El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electroódico, 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 potencioestado, 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. III.7).

El potencial programado entre el terminal de WE (electrodo de trabajo) y el terminal RE (electrodo de referencia) 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 varía con respecto al valor impuesto  $V^*$ , el dispositivo ajusta electrónicamente la corriente de salida a través de un circuito retroalimentador negativo, que contiene al SE (electrodo auxiliar) 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 potencioestado, (Fig. III.8), se impone al WE un potencial determinado respecto al RE y se opera potencioestáticamente. 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 potencioestado es el que se muestra en la (Fig. III.9), 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.  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  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 amplificador 3 es el seguidor de corriente.

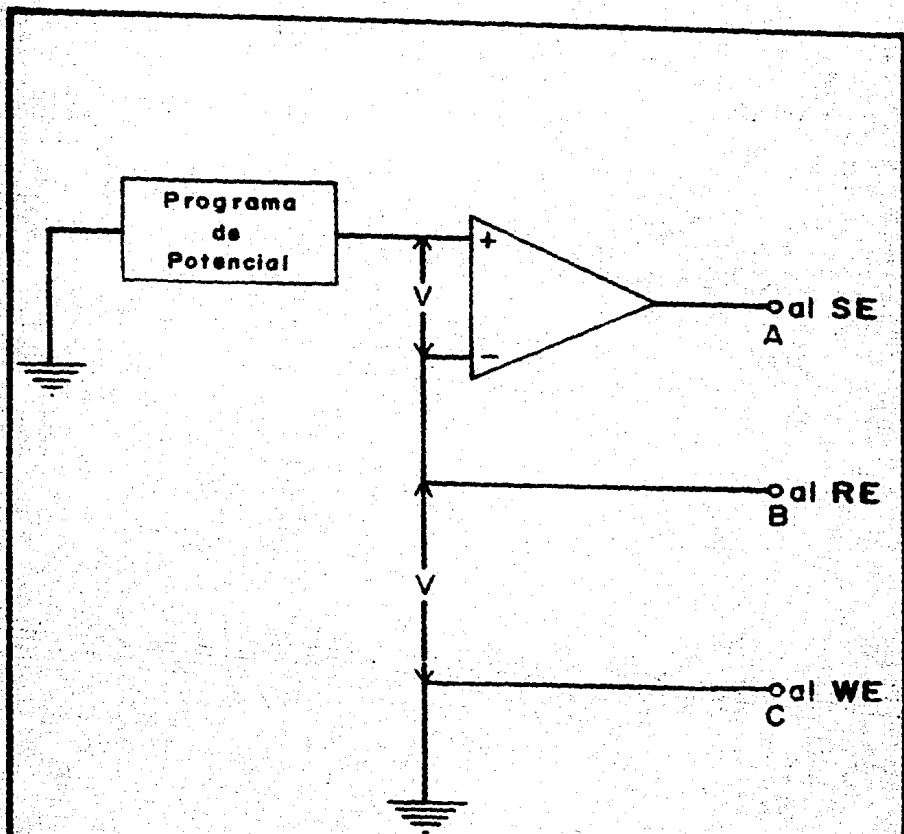


Fig. III. 7. Esquema y diferencias de potencial entre las distintas terminales del potencióstato.

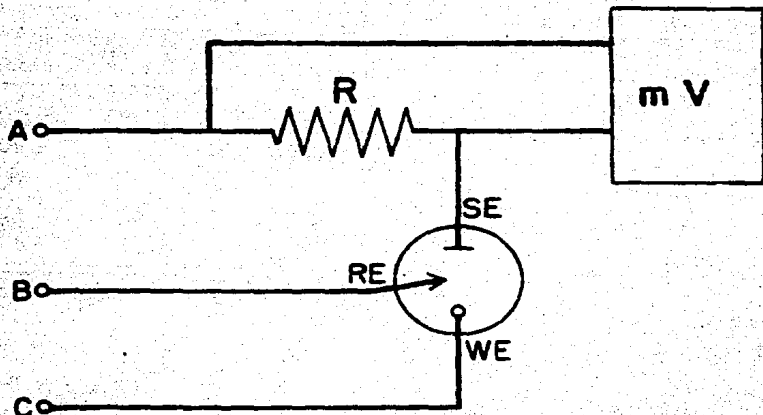


Fig. III. 8. Montaje Potenciostático

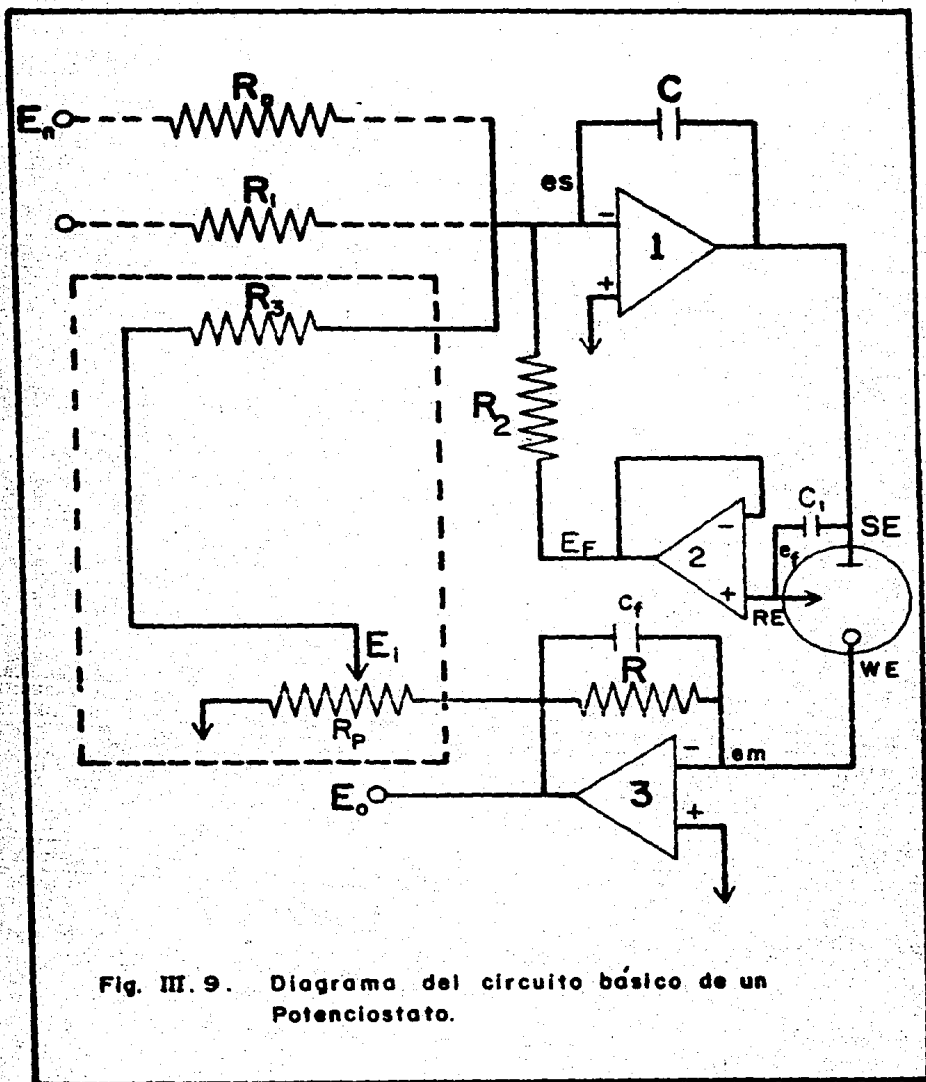


Fig. III. 9. Diagrama del circuito básico de un Potenciostato.

## SPUTTERING

El sputtering da una descarga de electrones efectuada en una atmósfera — enrarecida; en marcado contraste con la evaporación de un metal, el cual es un fenómeno físico en línea recta hacia adelante (los átomos de metal evaporado — se mueven en línea recta, para finalmente chocar con la superficie del sustrato no conductor tratado). El sputtering en virtud de que las películas metálicas están formadas por depósitos de tipo molecular, es un proceso relativamente más lento que la evaporación metálica, pero es conveniente para obtener recubrimientos de un espesor mínimo. Además proporciona un medio para asegurar las películas de uniformidad y continuidad completas.

Por otra parte, la metalización al vacío es comparativamente más rápida y el espesor de la película se controla solamente por la cantidad de metal evaporado. También debe señalarse que en este proceso se requiere obtener un vacío del orden de  $6 \times 10^6$  micropascales a diferencia de la metalización al vacío que opera a valores más bajos (133 a 1333 micropascales).

El sputtering se efectúa en una atmósfera enrarecida (aire, nitrógeno, — argón, etc.) entre dos electrodos. Uno de éstos, el cátodo es el metal que se deposita, el otro, el ánodo es cualquier metal apropiado, como el aluminio o — el platino. El cátodo es mantenido a un alto potencial negativo con respecto al ánodo, creándose un campo electrostático entre ellos. En este campo los — iones positivos de gas residual dirigidos hacia el cátodo, chocan con él y desalojan o literalmente arrancan partículas del cátodo.

Estas partículas metálicas son de dimensiones moleculares y llevan cargas negativas, entonces éstas viajan hacia el ánodo a través del mencionado campo electrostático. Si un material no conductor es colocado en la trayectoria de esta corriente de partículas catódicas cargadas negativamente, es decir, es — colocado entre el cátodo y el ánodo, éste es recubierto con el material catódico o metal correspondiente.

## CAPITULO V

## ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se presentan todas las observaciones obtenidas de los diversos estudios, incluyendo las voltametrías necesarias, para así llegar a concluir (cuando es posible), sobre las diferentes propiedades y características del pentóxido de vanadio.

## CARACTERÍSTICAS DE LOS ELECTRODOS EN ESTUDIO.

Para caracterizar los diferentes electrodos utilizados en este estudio, se determinó el diámetro y la altura de cada pastilla para calcular su volumen y posteriormente su densidad. El proceso de preparación de los electrodos se ha descrito en el capítulo anterior y es básicamente el mismo para todos los electrodos.

Cuando las pastillas se recubren de silicón, se deja una pequeña porción descubierta, procurando que ésta sea circular, para facilitar la determinación de la superficie aparente de contacto; esta superficie es la que se encuentra en contacto con la solución electrolítica. El objetivo de conocer dicha superficie, es que con ella determinemos la densidad de corriente - corriente por unidad de área - involucrada en el proceso. Para determinar la superficie aparente de contacto se mide el diámetro de la superficie descubierta de los electrodos con la ayuda de un barnier. Existe un error al tomar solamente el área superficial del electrodo para obtener la densidad de corriente, ya que la solución penetra en el electrodo y el área de contacto real cambia; pero no se tiene disponibilidad de medir áreas efectivas, y se toma la superficial como la total.

A continuación se presenta una tabla que muestra los electrodos utilizados con sus correspondientes características.

Electrodo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Superficie aparente de contacto (cm <sup>2</sup> )
1	1.81	0.1320
2	1.77	0.1320
3	1.88	0.1336
4	1.61	0.1320
5	1.83	0.1322
6	1.78	0.1320
7	1.74	0.1320
#8	2.20	0.0465

En la tabla anterior, al electrodo 8 le precede el signo #, ésto es con el fin de indicar que este electrodo fué tratado superficialmente con el - - - Sputtering, depositándole platino.



## ESTUDIO EN OSCURO

Los primeros experimentos se realizaron a diversas velocidades de barrido. No obteniéndose información interesante de las voltametrías efectuadas a velocidades altas: 50, 20 y 5 mV/seg respectivamente; pero cuando se trabajó a 1 mV/seg se hicieron notorios los picos de difusión para corrientes de reducción, ver (Fig. V.1 y V.2). Continuando con el estudio de la elección de la velocidad de barrido adecuada, se hicieron voltametrías cíclicas para el electrodo 6 en electrolito soporte a 5 y 1 mV/seg respectivamente; observándose una vez más que solo a 1 mV/seg se hace notorio un pico de reducción y un pequeño pico de oxidación, (Fig. V.3). Para estar totalmente seguros que la velocidad de barrido adecuada es 1 mV/seg, se hicieron voltametrías para el electrodo 6 en  $K_4Fe(CN)_6$  y en  $K_3Fe(CN)_6$  a 5 mV/seg y 1 mV/seg para cada electrolito; observándose que a 5 mV/seg las curvas no presentan picos de difusión y en cambio, a 1 mV/seg se ve claramente el pico de reducción, (Fig. V.4 y V.5).

Veamos pues el estudio de un electrodo de  $V_2O_5$  con los diferentes electrolitos. Se trabajó con el electrodo 2 en KCl 0.5M,  $K_3Fe(CN)_6$  0.025M,  $K_4Fe(CN)_6$  0.025M y su par redox correspondiente 0.025M y se observó en todos los casos que hay mayor corriente de reducción que de oxidación. Con esta persistente conducta, podemos pensar que la reducción es debida al electrodo de trabajo más no a las especies existentes en la solución. Esto se hace más claro si comparamos las (Fig. V.6a y V.6b) y vemos que en la segunda figura se obtiene mucho mayor corriente de reducción que en la primera, esto se debe a que en el segundo voltamograma se hizo con  $K_3Fe(CN)_6$  que contiene especies que se pueden reducir, entonces la reducción se debe al electrodo de  $V_2O_5$  y a las especies en la solución, en cambio el voltamograma de la (Fig. V.6a) se realizó con KCl, el cual no tiene especies posibles de reducirse, y la reducción se debe únicamente al electrodo en cuestión.

Para confirmar que la reducción que se observa en todos los casos es debida en gran parte o en ocasiones en su totalidad al electrodo de trabajo; se realizaron dos voltametrías para el electrodo 3 en KCl 0.5M (Fig. V.7), el primer voltamograma se efectuó iniciando el barrido con potenciales positivos; esto es con el fin de ver si existen especies susceptibles de oxidarse al inicio, (de esta forma es como se realizaron caso todos los voltamogramas de este trabajo). El segundo voltamograma se efectuó iniciando el barrido con potenciales negativos.

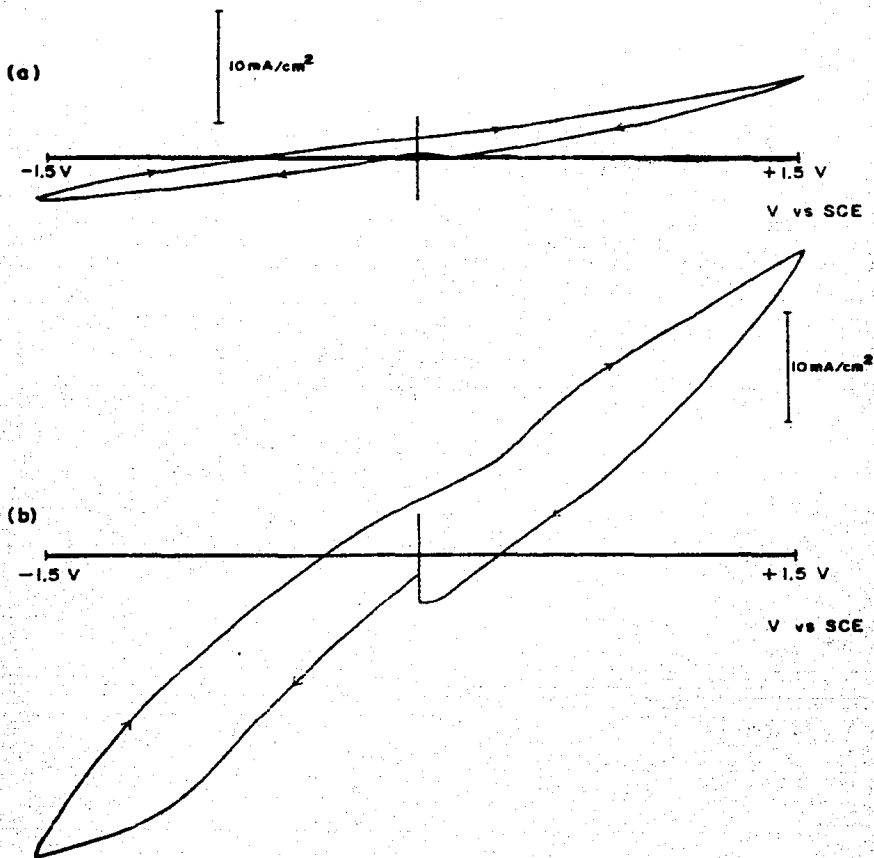


Fig. V. 1. Voltamogramas del electrodo 1 en KCl 0.5 M  
 a) velocidad de barrido: 50mv/sec  
 b) velocidad de barrido: 20mv/sec

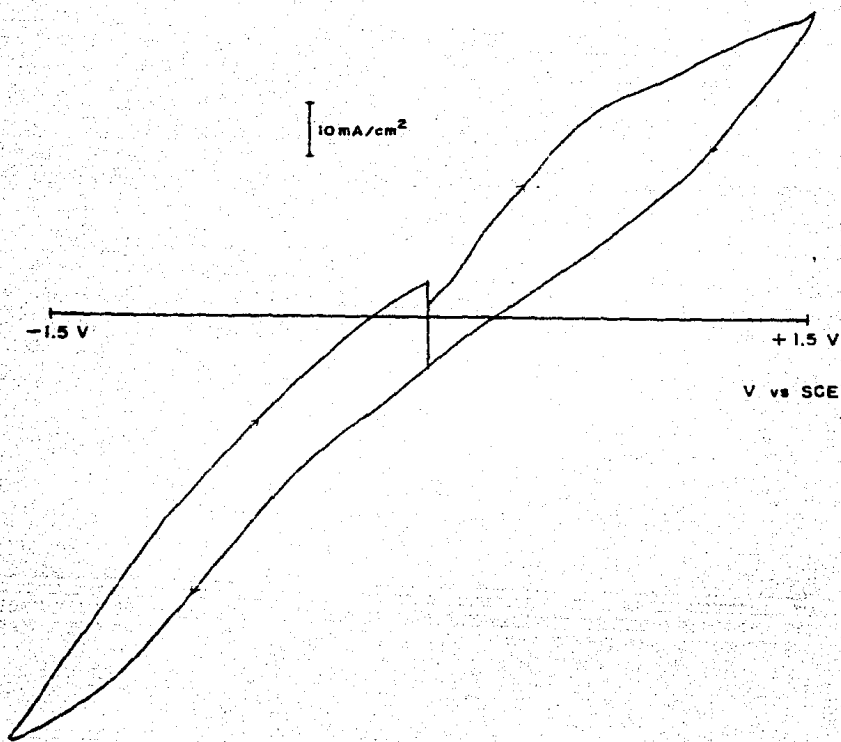


Fig. V.2.a. Voltamogramas del electrodo 1 en KCl 0.5 M  
velocidad de barrido: 5 mv/sec.

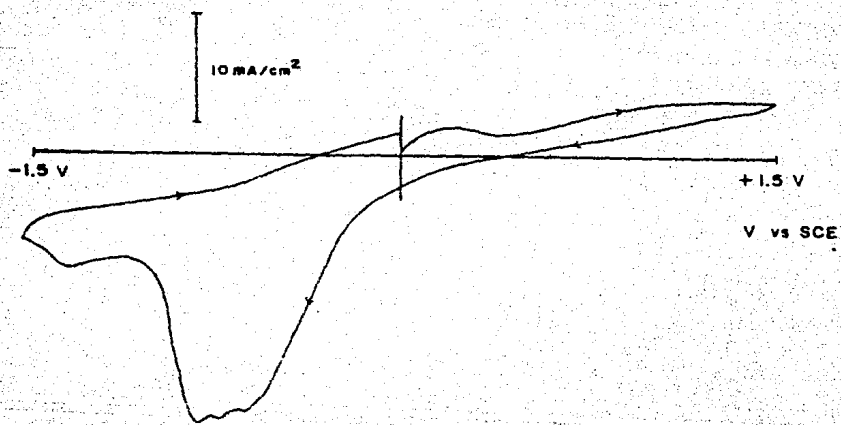
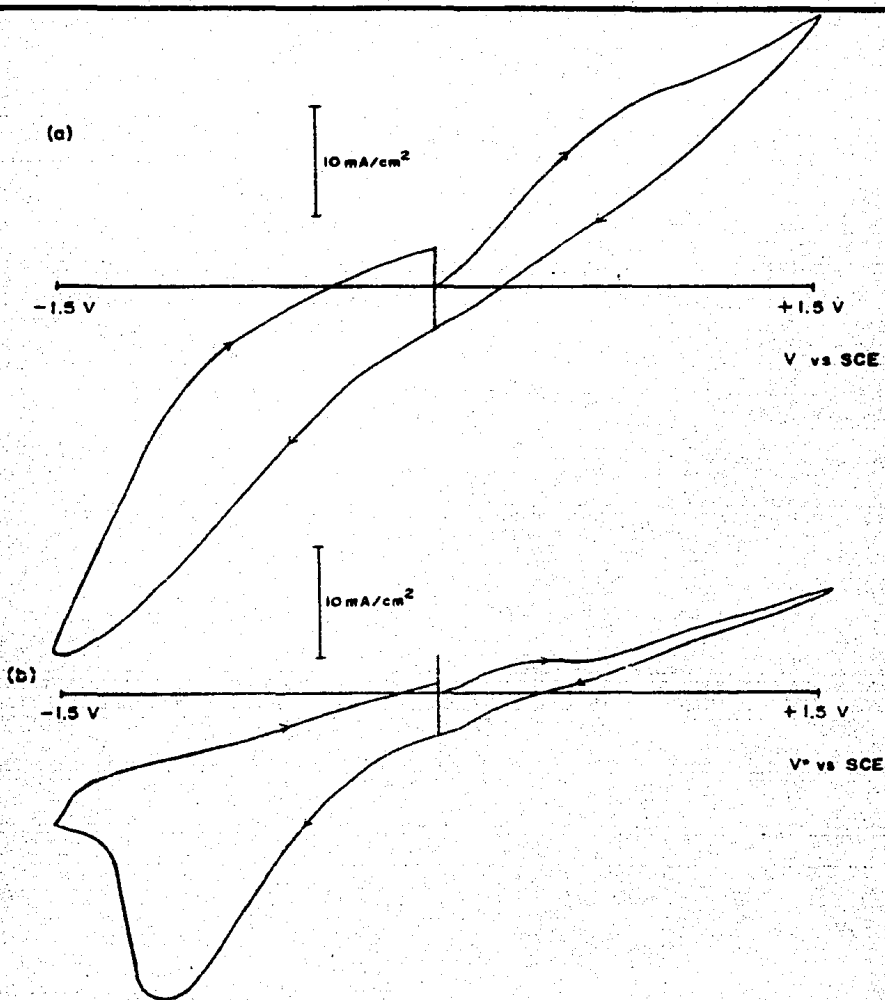


Fig. V.2.b. Voltamogramas del electrodo 1 en KCl 0.5 M  
velocidad de barrido: 1 mv/sec.



**Fig. V. 3.** Voltamogramas del electrodo 6 en KCl 0.5 M  
 a) velocidad de barrido: 5 mv/sec  
 b) velocidad de barrido: 1 mv/sec

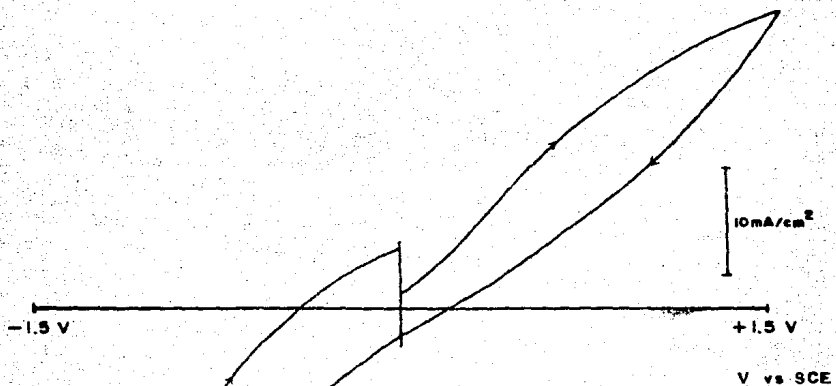


Fig. V.4.a. Voltamogramas del electrodo 6 en  $K_4Fe(CN)_6$  0.025 M  
velocidad de barrido 5 mV/sec.

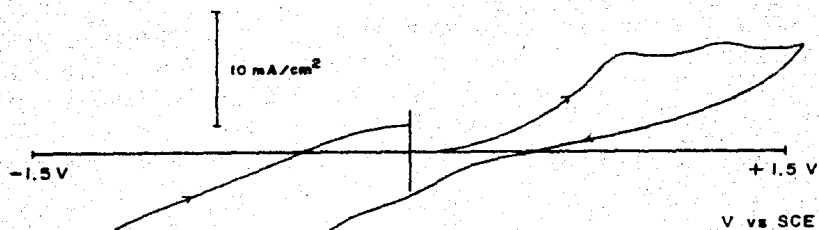


Fig. V.4. b. Voltamograma del electrodo 6 en  $K_4Fe(CN)_6$  0.025 M  
velocidad de barrido: 1 mV/sec

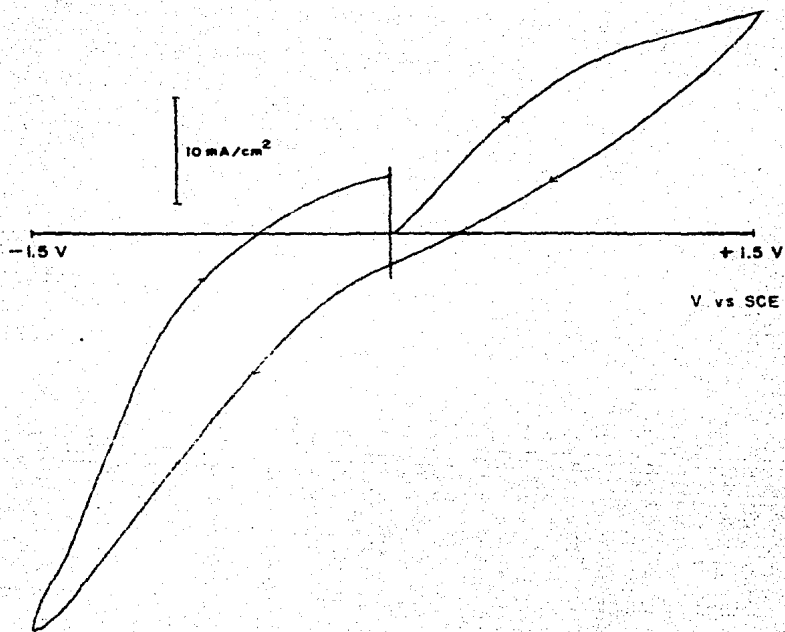


Fig. V. 5. a. Voltamograma del electrodo 6 en  $K_3Fe(CN)_6$  0.025 M  
velocidad de barrido: 5 mv/sec.



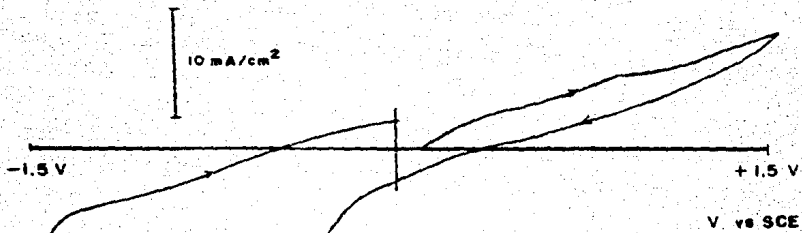


Fig. V. 5. b. Voltamograma del electrodo 6 en  $K_3Fe(CN)_6$  0.025 M  
velocidad de barrido: 1 mv/sec

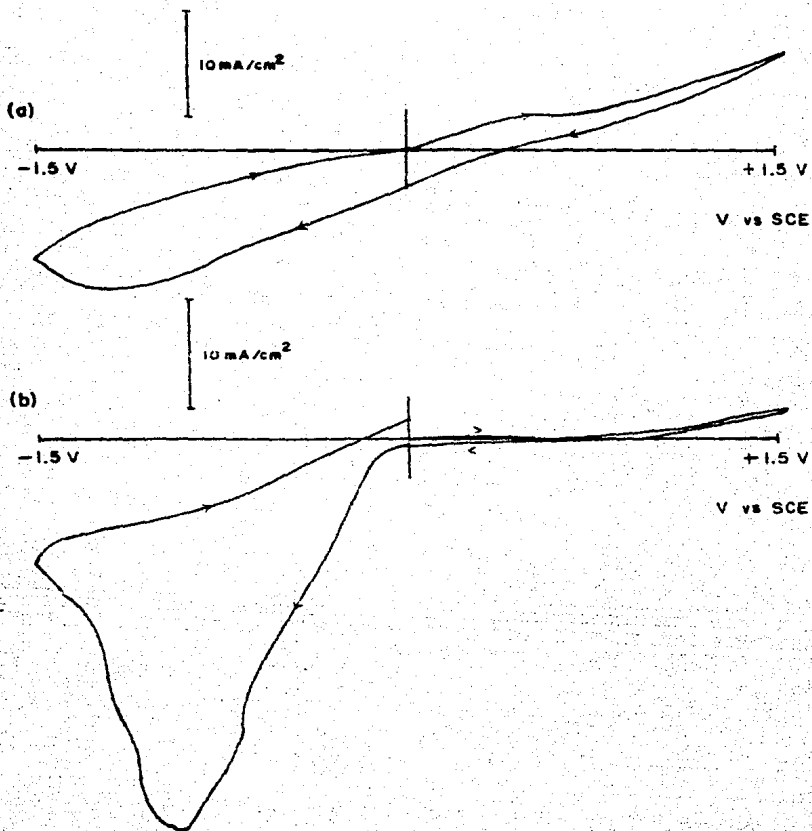


Fig. V.6. Voltamogramas para el electrodo 2,  
 velocidad de barrido = 1 mV/sec  
 a) Electrolito: KCl 0.5 M  
 b) Electrolito:  $K_3Fe(CN)_6$  0.025 M

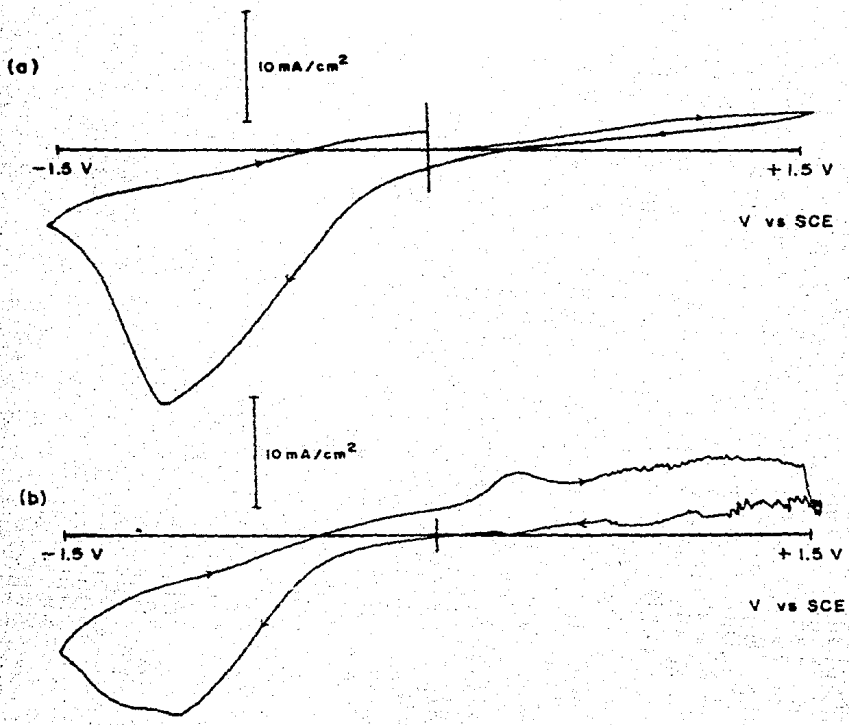


Fig. V.7. Voltamogramas del electrodo 3 en KCl 0.5 M  
velocidad de barrido = 1 mV/sec.

- a) Dirección inicial de barrido: potenciales positivos  
b) Dirección inicial de barrido: potenciales negativos

Observamos en la (Fig. V.7) que ambas voltametrías son muy similares, en el sentido de que la corriente de reducción es mayor que la corriente de oxidación en ambos casos, lo cual nos conlleva a lo ya anteriormente dicho, esto es, que la reducción que se observa es debida al electrodo de trabajo. También se puede ver que la corriente de oxidación de la (Fig. V.7b) es mayor que la corriente de oxidación de la (Fig. V.7a), lo cual es lógico, ya que si el electrodo se ha sometido primero a una reducción, este es susceptible de oxidarse y por lo tanto observamos un aumento en la corriente de oxidación.

En la (Fig. V.7b) se ve que la corriente de oxidación es inestable, lo cual se debe posiblemente a la formación de burbujas (de algún gas o vapor) en la superficie del electrodo. La formación de burbujas podría deberse a que en el proceso de oxidación exista desprendimiento de algún gas. Lo anterior no puede asegurarse ya que esta inestabilidad no es repetitiva; y además en ocasiones ésto ocurre para corrientes de reducción. También se observó que después de efectuar varias voltametrías con un mismo electrodo de  $V_2O_5$ , había cambios de coloración en la superficie del electrodo, este cambio fué no uniforme y generalmente era del café al verde; esto es un indicio de una reacción en la superficie del electrodo. Por lo que suponemos que las fluctuaciones en la corriente podrían deberse también al producto formado en la superficie del electrodo.

## ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL

Para poder saber si el proceso difusional es controlado por los iones en solución o por el electrodo de trabajo, lo que se hace es suprimir la difusión de iones mediante agitación; y se efectúan voltametrías cíclicas, posteriormente se comparan estas voltametrías con aquellas efectuadas sin agitación. Si los picos de difusión persisten en condiciones de agitación, esto es que persiste la difusión, entonces el proceso difusional es controlado por el electrodo de trabajo; de lo contrario, el proceso difusional es controlado por los iones en solución.

Cuando el proceso difusional es controlado por los iones en solución, lo que se espera al agitar es que aumente la corriente obtenida, ya sea para un proceso de reducción o uno de oxidación; ya que se regeneran más rápidamente los iones de la zona cercana al electrodo, y así los que han reaccionado se alejan y entonces se acercan al electrodo los que han de reaccionar. Pero veamos lo que sucede en el caso que nos ocupa, y para éllo comparemos las (Fig. V.6 y V.8) simultáneamente con las (Fig. V.9 y V.10), todas ellas para el electrodo 2. La primera observación es que la forma de las voltametrías, cuando hay agitación es muy similar a la forma de aquellas cuando no hay agitación, esto es, persisten los picos de difusión. La segunda observación es que al agitar se obtiene menor corriente de reducción que sin agitar, lo anterior puede deberse a que el electrodo de trabajo tenga poca capacidad de conducción ó que conduzca las cargas de manera muy lenta; si ésto sucede, por más iones disponibles alrededor del electrodo no aumentará la corriente obtenida al agitar; y se dice entonces que el control difusional es ejercido por el electrodo de trabajo.

Más adelante analizaremos el efecto de la agitación con un electrodo tratado superficialmente con platino.

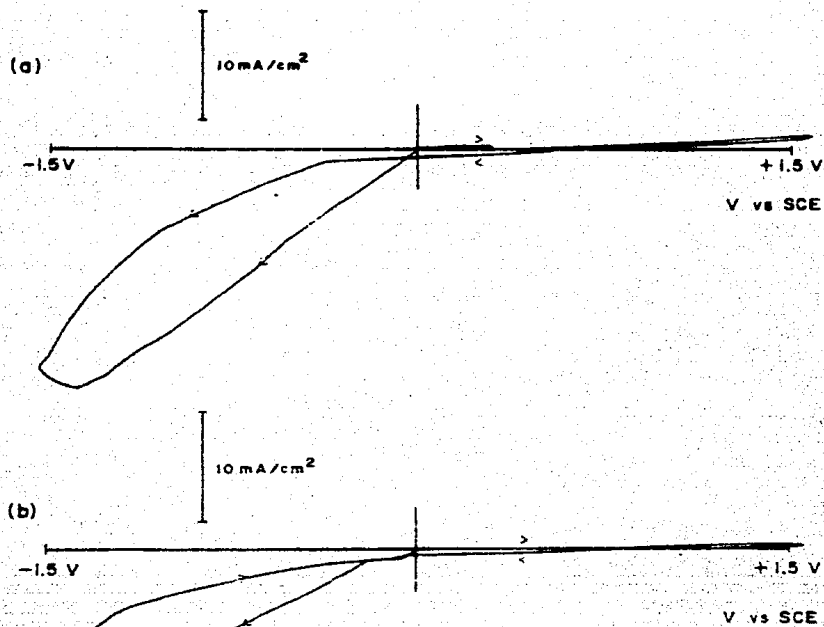


Fig. V.8. Voltamogramas del electrodo 2,  
 velocidad de barrido =  $1 \text{ mV/sec}$  sin agitación  
 a) en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  0.025 M  
 b) en par redox ferro-ferri 0.025 M

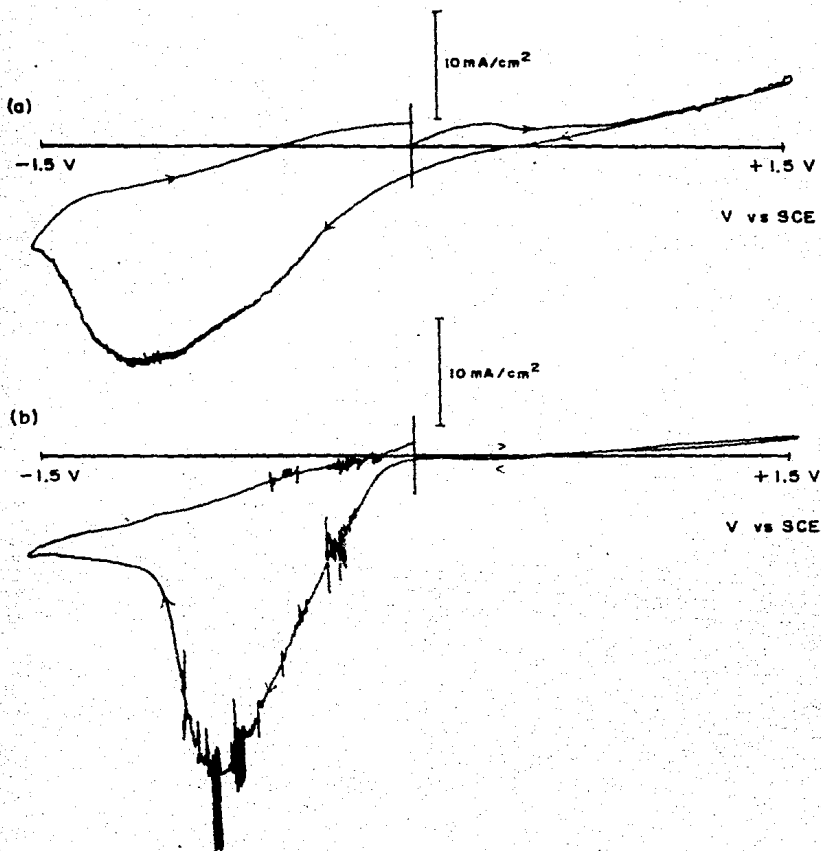


Fig. V.9. Voltamogramas del electrodo 2,  
 velocidad de barrido = 1 mV/sec agitación constante  
 a) en KCl 0.5 M  
 b) en  $K_3Fe(CN)_6$  0.025 M

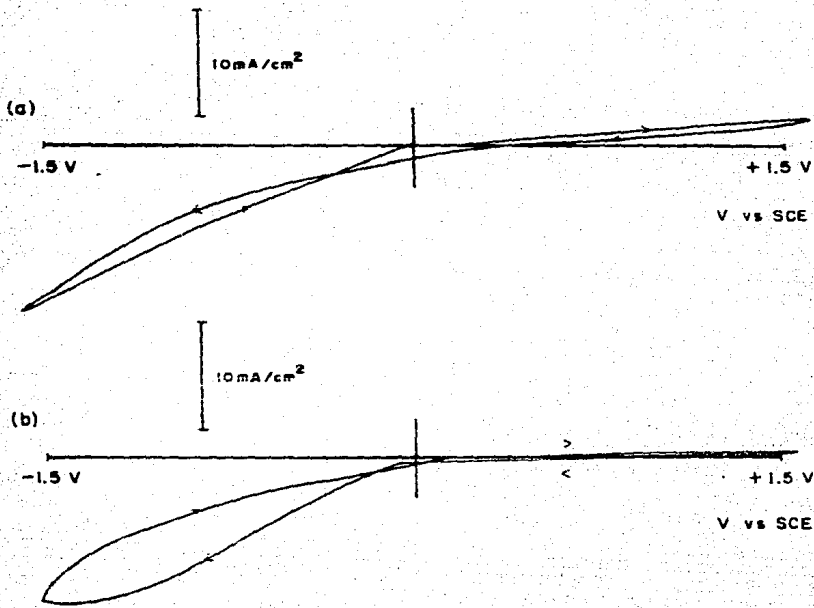


Fig. V.10. Voltamogramas del electrodo 2,  
 velocidad de barrido = 1 mV/sec agitación constante  
 a) en  $K_4Fe(CN)_6$  0.025 M  
 b) en par redox ferro-ferri 0.025 M



## ESTUDIO CON ILUMINACION

Como se mencionó en el capítulo anterior, este estudio no fué terminado, ya que se descompuso la lámpara, de manera que no se presentan todas las voltametrías para los diferentes electrolitos usados.

La absorción de luz en un electrodo, significa que los electrones son excitados y, por tanto, el equilibrio estadístico de la distribución de energía es alterado. El electrón excitado se transfiere a niveles superiores de energía y deja un hueco en su lugar.

En un semiconductor, debido a la presencia de una banda prohibida que, una vez excitado el electrón, impide una rápida recombinación electrón-hueco y, bajo condiciones adecuadas, favorece la aparición de una corriente eléctrica al establecerse un flujo neto de electrones o huecos a través del sistema; y por lo tanto se espera obtener una mayor corriente en las voltametrías efectuadas en condiciones de iluminación, con respecto a aquellas efectuadas en -- obscuro.

El primer experimento que se realizó en condiciones de iluminación fué con el electrodo 1 en electrolito soporte a 20 mV/sec, (Fig. V.11), en esta figura también se incluye el voltamograma correspondiente, pero en obscuro; como podemos observar la forma de los dos voltamogramas es muy similar, y no se obtienen picos de difusión en condiciones de iluminación a 20 mV/sec. Lo interesante al comparar estos dos voltamogramas es que, hay un aumento de corriente tanto de reducción como de oxidación, en condiciones de iluminación; y esta respuesta es como ya mencionamos, característica de los semiconductores.

Después se efectuó una voltametría para el electrodo 6 en condiciones de iluminación a una velocidad de barrido de 1 mV/sec; en la (Fig. V.12) se incluyen dos voltamogramas para el electrodo 6, el de la línea punteada se realizó en obscuro y el de la línea continua en iluminación. Al compararlas observamos que hay un aumento en la corriente de reducción cuando iluminamos; también se observa que bajo iluminación el pico de oxidación es más notorio y el potencial de pico se ha desplazado hacia un potencial más positivo.

Para asegurarnos de que el aumento en la corriente se debe a la iluminación y no a un proceso lento de estabilización del electrodo, se efectuó una serie de voltametrías subsecuentes para el electrodo 7, en el siguiente orden: obscuro, iluminación, obscuro e iluminación en electrolito soporte, (Fig.V.13).

Si comparamos la (Fig. V.13a) y la (Fig. V.13b), vemos que en la segunda

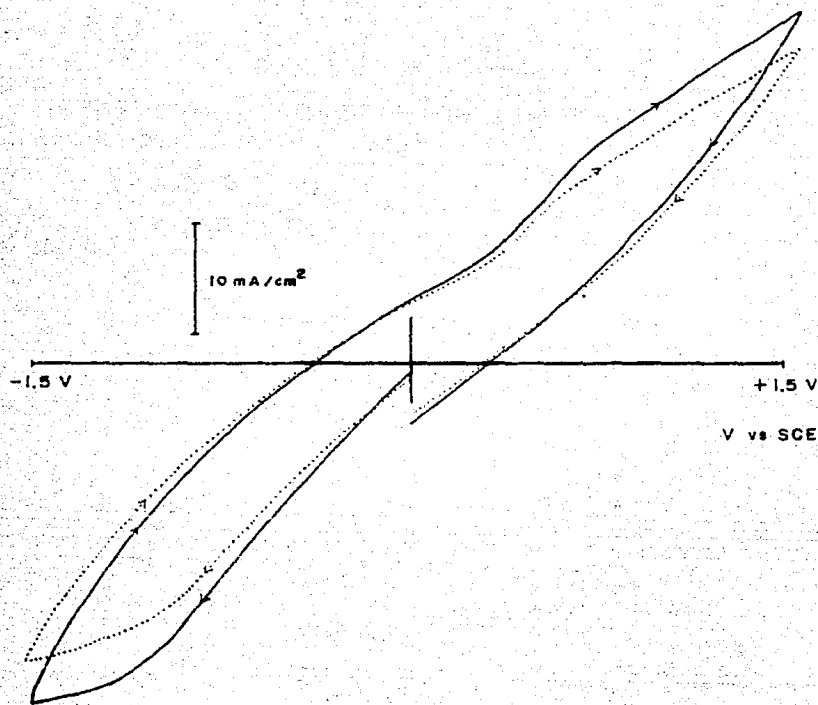


Fig. V. 11. Voltamogramas del electrodo 1. en KCL 0.5 M,  
 velocidad de barrido = 20 mv/sec.  
 línea punteada: en oscuro  
 Línea continua: en iluminación

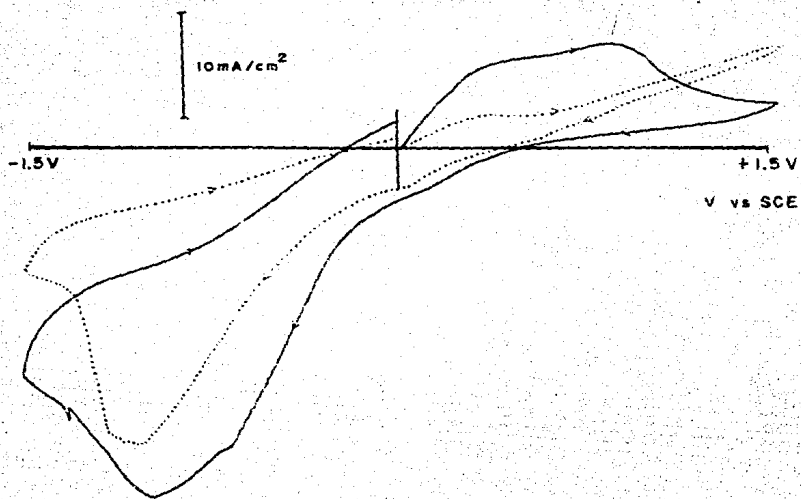


Fig. V. 12. Voltamogramas del electrodo 6, en KCl 0.5 M,  
 velocidad de barrido = 1 mv/sec  
 Línea punteada: en oscuro  
 Línea continua: en iluminación

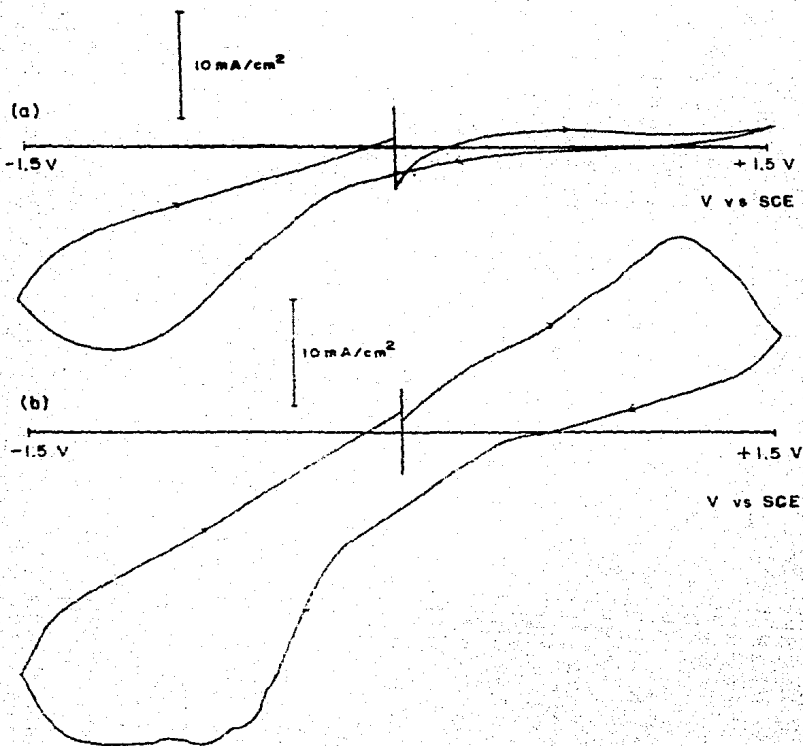


Fig. V.13. Voltamogramas del electrodo 7, en KCl 0.5 M, velocidad de barrido = 1 mV/sec  
 a) En oscuro  
 b) En iluminación

hay un aumento tanto de la corriente de oxidación como en la reducción; siendo mayor el aumento para la corriente de oxidación que para la de reducción, lo cual nos lleva a pensar que se trata de un semiconductor extrínseco tipo n. Ahora comparemos las (Fig. V.13 b y c), se observa que, tanto la corriente de oxidación como la de reducción disminuyen (Fig. V.13c) la cual se efectuó en obscuro; ésto nos asegura que el aumento en la corriente se debe a la iluminación y no a un proceso de estabilización del electrodo. Si se ilumina de nuevo (Fig. V.13d), vuelve a aumentar la corriente, pero dicho aumento es mucho mayor que aquel cuando se ilumina por primera vez, (Fig. V.13b), esto sí podría deberse a un proceso lento de estabilización del electrodo.

Procedamos a estudiar el control del proceso difusional bajo condiciones de iluminación. Para este estudio, se utilizó el electrodo 3 en electrolito soporte a dos velocidades de barrido 1 y 5 mV/sec respectivamente, ver (Fig. V.14 y V.15). Analizando la (Fig. V.14) vemos que ahora, a diferencia del estudio en obscuro, al agitar aumenta tanto la corriente de oxidación como la de reducción, y los picos de difusión persisten; ésto elimina una de las cosas que se pensaba cuando se hizo el estudio en obscuro, esto es, el que se tratara de soluciones muy diluidas. Ahora estamos totalmente seguros de que el control difusional es ejercido por el electrodo de trabajo y que además la luz contribuye a un paso de corriente más eficiente a través del electrodo.

En la (Fig. V.15) se incluyen dos voltamogramas del electrodo 3 a 5 mV/sec, y se observa también a esta velocidad de barrido que hay un aumento en la corriente cuando se agita en condiciones de iluminación.

Se ha incluido en esta parte del estudio dos voltamogramas para el electrodo 4, en electrolito soporte, a 1 mV/sec, en condiciones de agitación en obscuro y en iluminación, con el objeto de que se vea que los resultados son repetitivos, ver (Fig. V.16).

Para analizar la rapidez de respuesta del  $V_2O_5$  ante la iluminación, se efectuaron dos tipos de estudios; uno de ellos consistió en efectuar una voltametría en obscuro, iluminando de repente durante periodos cortos de tiempo (segundos) y se observa que, tanto para potenciales positivos como negativos hay un aumento en la corriente, ver (Fig. V.17a). En este caso se iluminó durante 40 segundos y el aumento de corriente fué apenas perceptibles, cuando se iluminaba por periodos más cortos de tiempo casi no era posible ver el cambio en la corriente; por lo que decimos que el  $V_2O_5$  es lento para responder ante la iluminación.

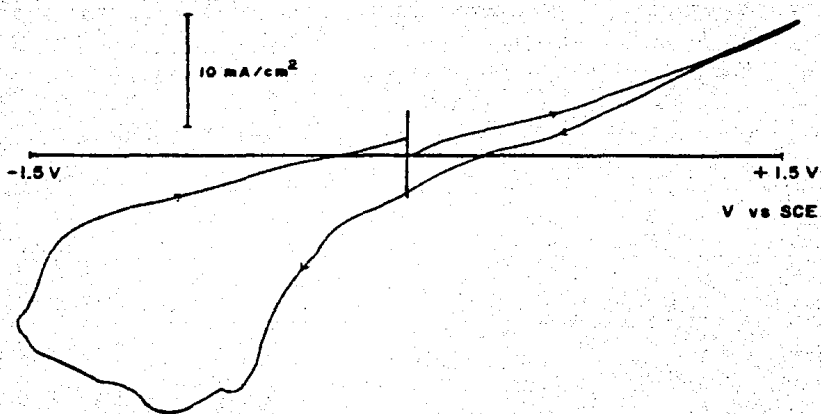


Fig. V.13.C. Voltamograma del electrodo 7, en KCL 0.5 M,  
velocidad de barrido = 1mv/sec  
En oscuro.

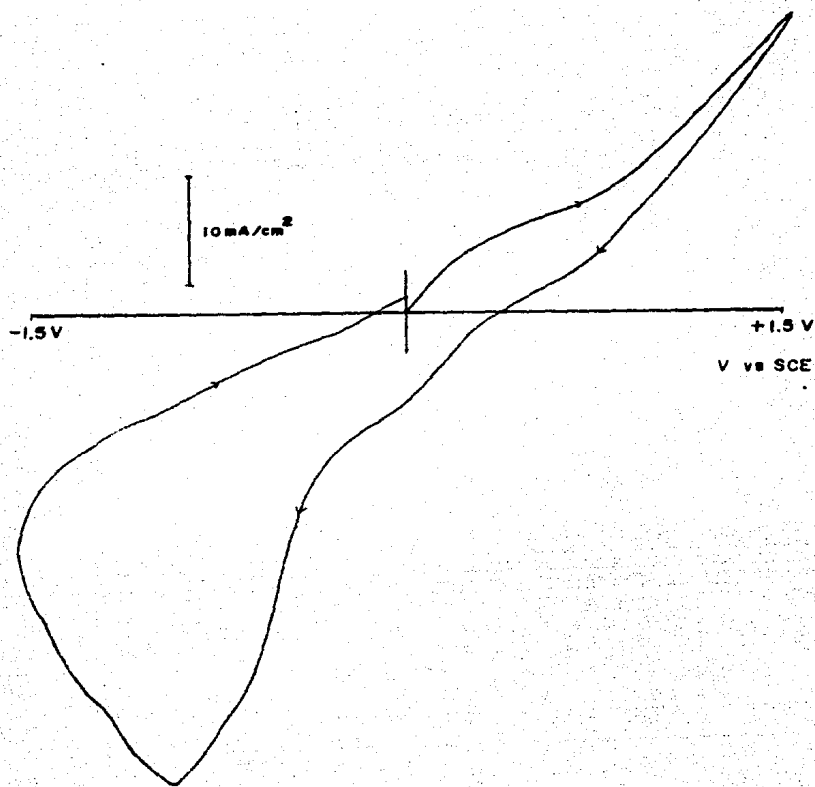


Fig. V. 13.d. Voltamograma del electrodo 7. en KCl 0.5 M,  
velocidad de barrido = 1mv/sec.  
en iluminacion

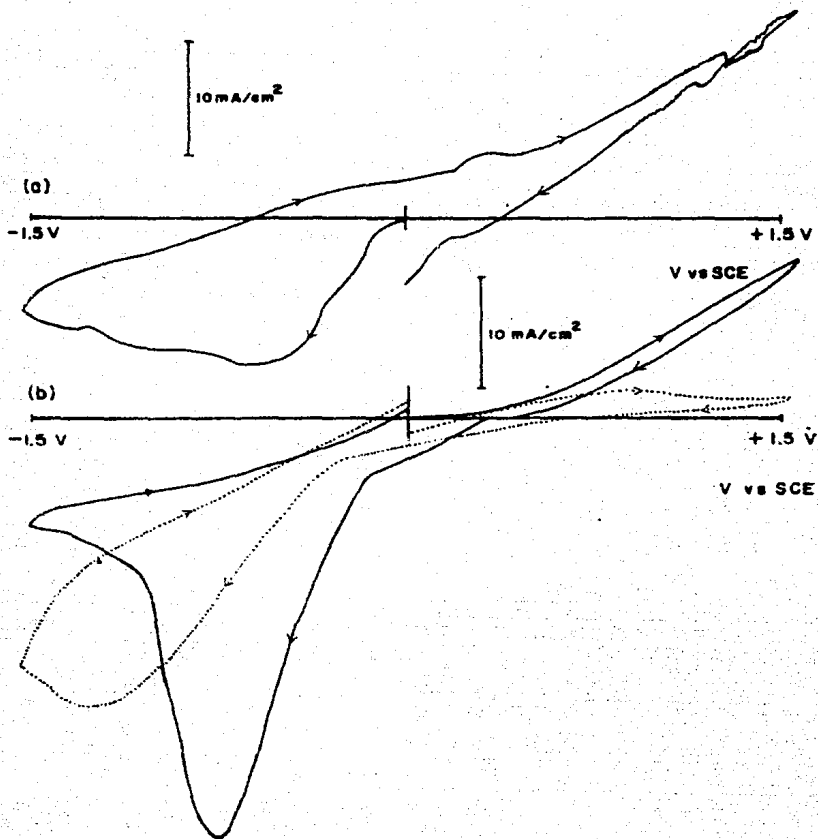


Fig. V.14. Voltamogramas del electrodo 3,  
 velocidad de barrido = 1 mV/seg., en KCl 0.5 M  
 a) sin agitación, en iluminación  
 b) agitación constante:  
 línea punteada: en oscuro  
 línea continua: en iluminación



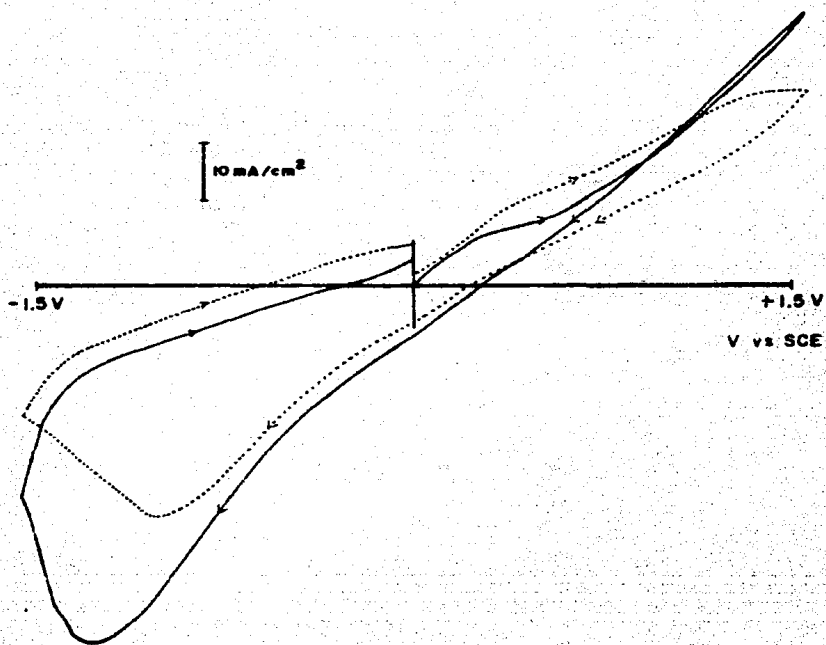


Fig. V.15 Voltamogramas del electrodo 3,  
 velocidad de barrido = 5mv/sec, en KCl 0.5 M,  
 agitación constante.  
 Línea punteada : en oscuro  
 Línea continua: en iluminación

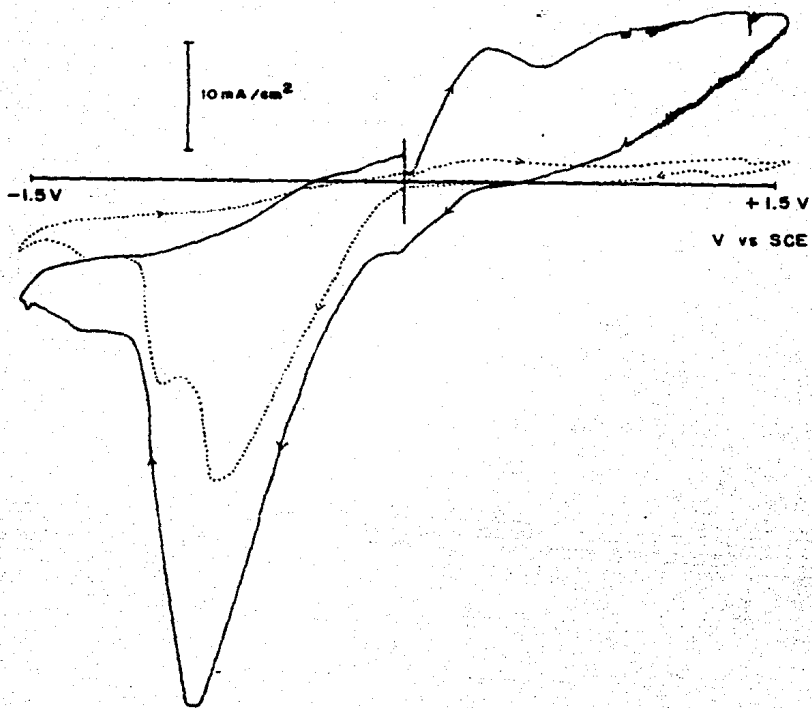


Fig. V. 16. Voltamogramas del electrodo 4,  
 velocidad de barrido = 1 mV/sec. en KCl 0.5 M  
 agitación constante  
 Línea punteada: en oscuro  
 Línea continúa: en iluminación

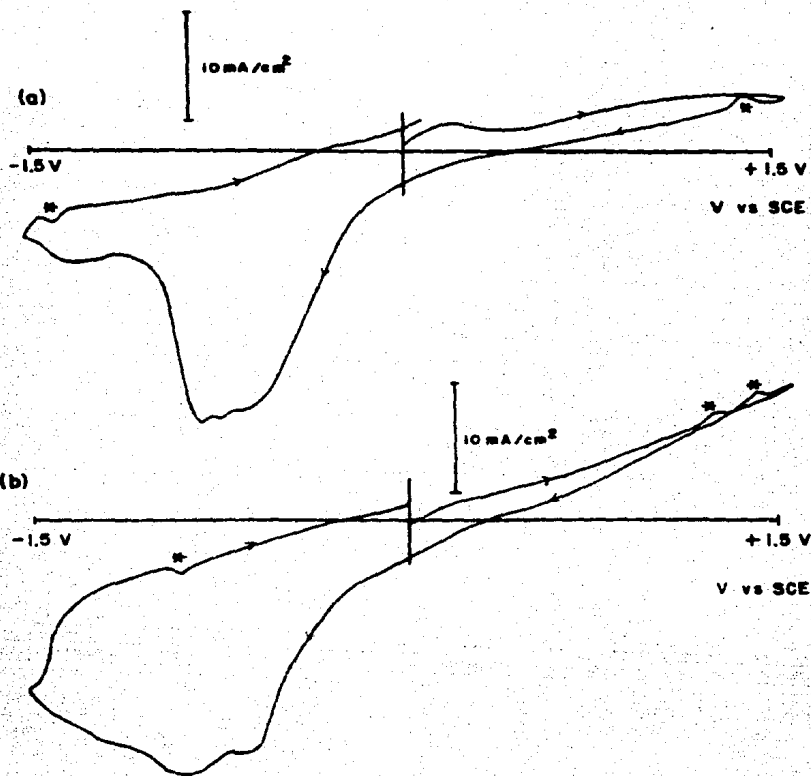


Fig. V. 17 a) Voltamograma del electrodo 1 en KCl 0.5 M,  
 velocidad de barrido = 1 mv/sec  
 En las zonas señaladas con \* se iluminó durante 40 segundos.  
 b) Voltamograma del electrodo 7 en KCl 0.5 M,  
 velocidad de barrido = 1 mv/sec  
 En las zona señaladas con \* se iluminó durante 30 segundos.

Para confirmar lo anterior se trabajó con otro electrodo, el 4, iluminando a diferentes potenciales durante 30 segundos obteniéndose la misma respuesta, ver (Fig. V.17b).

El otro tipo de estudio efectuado para analizar la rapidez de respuesta de un electrodo de  $V_2O_5$  es lo inverso al anterior, esto es, efectuar un voltaje en iluminación con interrupciones de luz durante periodos de 30 segundos; y ahora vemos que, al interrumpir la iluminación disminuye la corriente de reducción así como la de oxidación, pero esta disminución es también pequeña, y esto nos indica que el  $V_2O_5$  es lento para responder ante una interrupción de luz, ver (Fig. V.18).

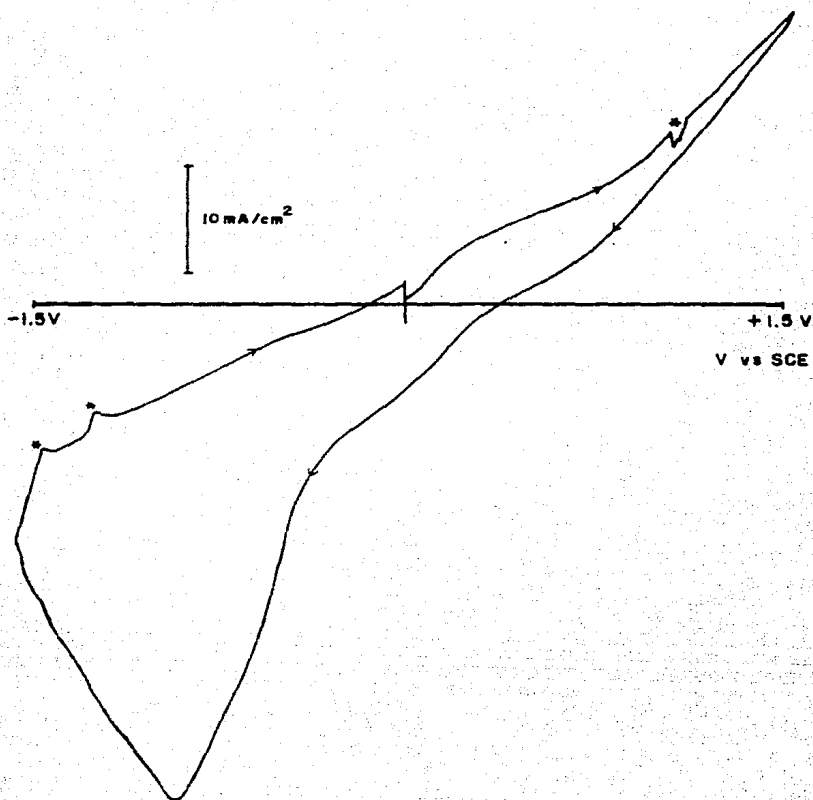


Fig. V. 18. Voltamograma del electrodo 7, velocidad de barrido=1mv/sec, en KCl 0.5 M en iluminación. En las zonas señaladas con \* se interrumpe la luz durante 30 segundos.

## ESTUDIO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL

La primera fase de este estudio, efectuada en obscuro y sin agitación, consta de cuatro voltametrías del electrodo 8 (tratado superficialmente) en los electrolitos utilizados en este trabajo, (Fig. V.19). Vemos en todas estas voltametrías que la corriente de oxidación es más pequeña que la que se obtiene con electrodos de  $V_2O_5$  puros; siendo también muy pequeña la densidad de corriente para potenciales de oxidación. En cambio la corriente de reducción obtenida es mayor que aquella que se obtiene con electrodos puros; esto último indica que, el platino depositado en la superficie del electrodo ayuda a que el paso de corriente a través de este sea más eficiente, esto es, que aumente la capacidad de conducción del electrodo.

Si observamos la (Fig. V.19a) vemos que el pico de difusión para el proceso de reducción ha desaparecido, esto indica, para este caso, que el proceso difusional ya no existe; esto también sucede para el voltamograma efectuado en el par redox, (Fig. V.19d).

Otra observación importante que proporciona este estudio, es que hay penetración de la solución hacia el seno del electrodo, a través de la película de platino, ya que como vemos las voltametrías obtenidas presentan algunas variaciones con respecto a aquellas obtenidas con electrodos puros; pero en general muestran el comportamiento del  $V_2O_5$  y no el del platino que es, como veremos más adelante, diferentes bajo las mismas condiciones.

Estudio del control difusional con un electrodo platinizado.

Esta es la segunda fase del estudio del tratamiento superficial, y se efectuó en obscuro y con agitación, está constituida por cuatro voltametrías del electrodo 8 en los electrolitos utilizados, (Fig. V.20).

Si comparamos la (Fig. V.19a) con la (Fig. V.20a), ambas efectuadas en  $NCl$  0.5M, vemos que las dos carecen del pico de difusión, pero en la segunda, efectuada con agitación, se obtiene menor corriente de reducción que en la primera, efectuada sin agitación. Comparemos ahora la (Fig. V.19b) con la (Fig. V.20b), efectuadas en  $K_3Fe(CN)_6$  0.025M, observamos que en ambas existe el pico de difusión para el proceso de reducción, pero en la segunda figura -efectuado con agitación- se obtiene menor corriente de reducción, así como también una menor densidad de corriente; vemos que las corrientes de oxidación para ambas voltametrías son casi idénticas.

Ahora vamos a comparar la (Fig. V.19c) con la (Fig. V.20c), las dos se -

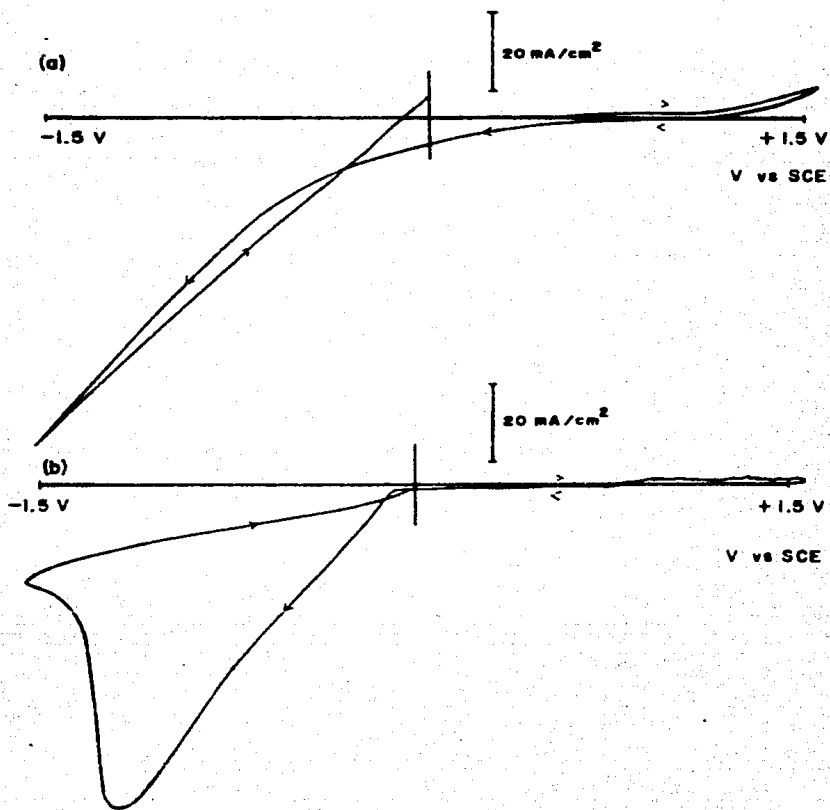


Fig. V. 19. Voltamogramas del electrodo B, platinizado,  
 velocidad de barrido = 1 mV/sec.  
 a) en KCl 0.5 M  
 b) en  $K_3Fe(CN)_6$  0.025 M

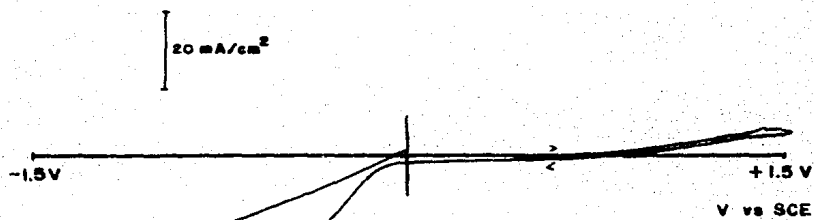


Fig. V.19 c Voltamogramas del electrodo 8 (platinizado),  
velocidad de barrido = 1 mV/sec  
en  $K_4Fe(CN)_6$  0.025 M



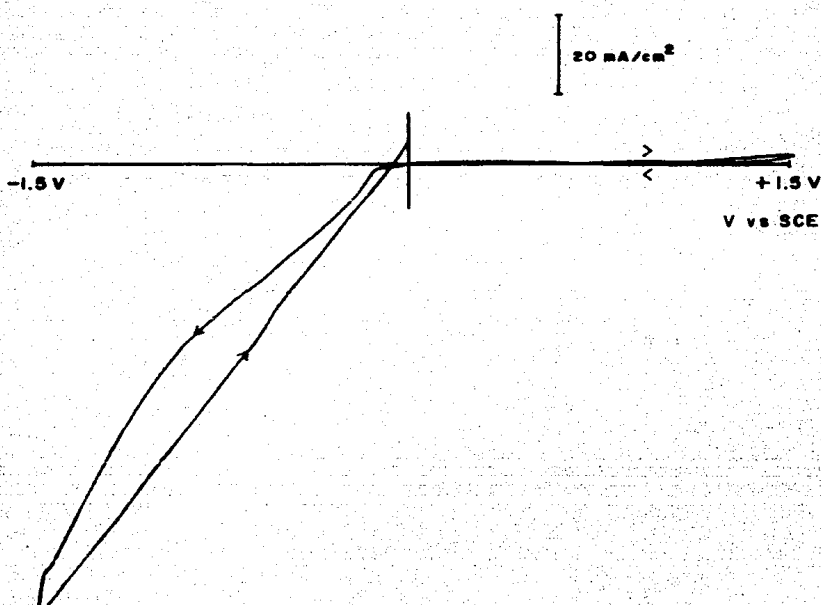


Fig. V.19.d. Voltamograma del electrodo 8, (platinizado),  
velocidad de barrido = 1 mV/sec  
en el par redox ferro-ferri, 0.025 M.

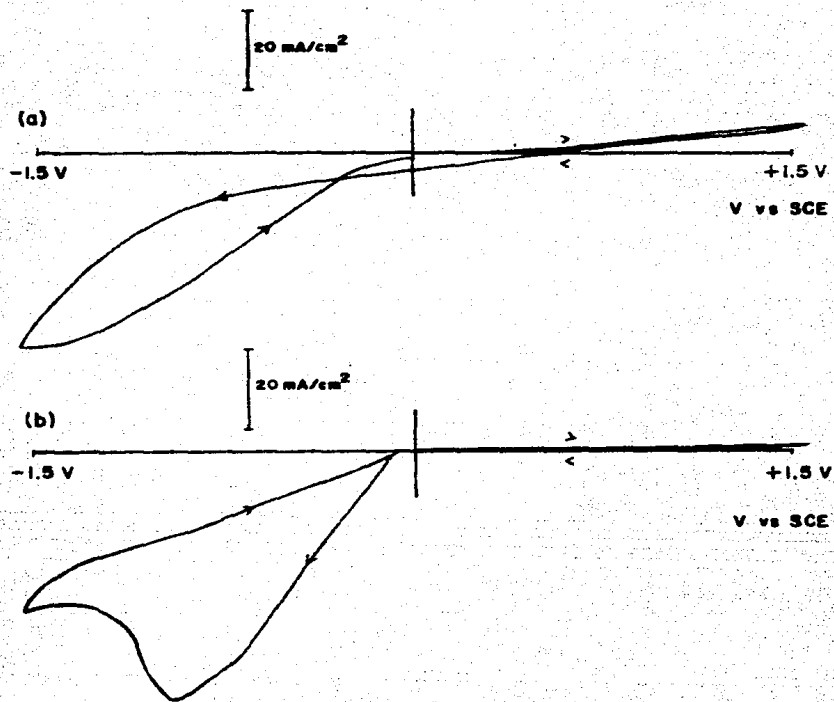


Fig. V. 20. Voltamogramas del electrodo 8,  
 velocidad de barrido = 1 mV/sec, agitación constante  
 a) en KCl 0.5 M  
 b) en  $K_3Fe(CN)_6$  0.025 M

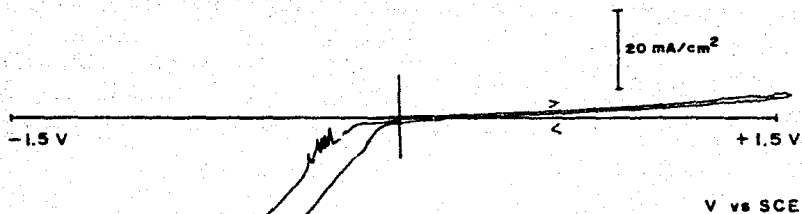


Fig. V. 20. C. Voltamograma del electrodo B, en  $K_4Fe(CN)_6$ , 0.025 M, velocidad de barrido = 1 mV/sec. agitación constante.

efectuaron en  $K_4Fe(CN)_6$  0.025M, la corriente de reducción es mayor para la segunda voltametría que para la primera, además en la (Fig. V.20c) ya no se obtiene pico de difusión para el proceso de reducción; esto parece indicar que, en contraposición con las voltametrías obtenidas para electrodos puros, para los cuales se concluyó que el control difusional es ejercido por el electrodo, en este caso, con electrodos tratados superficialmente, el control difusional es ejercido por la solución. Lo anterior no se puede asegurar ya que no sabemos si el comportamiento es repetitivo.

Las (Fig. V.19d y V.20d) muestran las voltametrías del electrodo 8, efectuadas en el par redox ferro-ferri 0.025M, sin agitación y con agitación respectivamente; al compararlas vemos que, en ambas está presente el pico de difusión del proceso de reducción y que la corriente de reducción es mayor cuando hay agitación.

Con respecto a la corriente de oxidación, en la (Fig. V.20d) aparece un pequeño pico de oxidación, y además, esta corriente es inestable y mayor que la que se obtiene en la voltametría efectuada sin agitación; estos cambios en la corriente de oxidación, pueden deberse a que el electrodo 8 fué utilizado para hacer esta voltametría, inmediatamente después de haberse usado en otra, entonces lo que observamos en la corriente de oxidación es el proceso de estabilización del electrodo.

Como podemos ver, el electrodo platinizado, no mostró en su comportamiento alguna tendencia, por lo que no se puede asegurar nada en relación al control difusional, pero de lo que sí estamos seguros es que hay un mayor paso de corriente a través del electrodo de  $V_2O_5$  cuando éste es tratado superficialmente.

Una aplicación importante del tratamiento superficial es que, el material depositado en ocasiones acelera el proceso de estabilización del electrodo, lo cual no pudo observarse, ya que en ninguna ocasión se dejó estabilizar los electrodos.

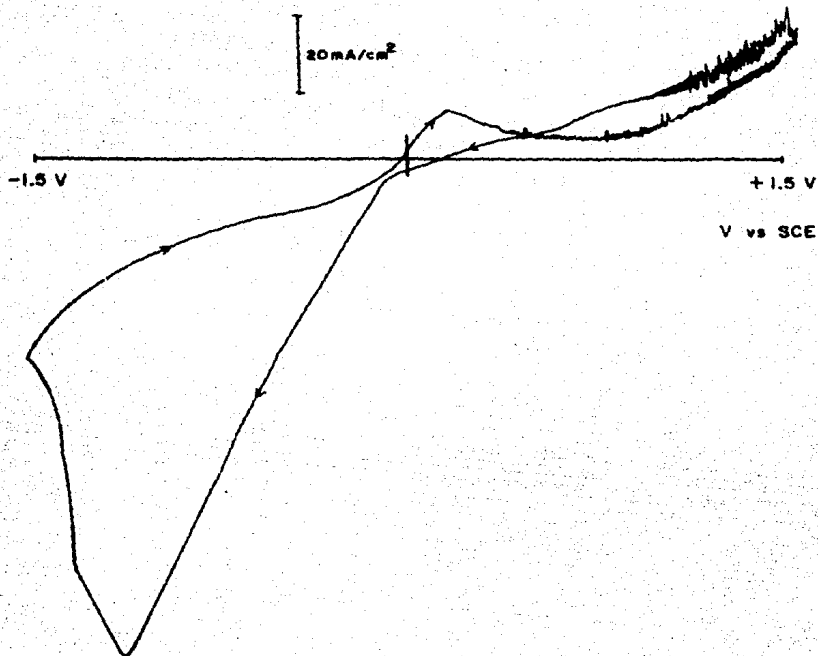


Fig. 20. d. Voltamograma del electrodo B, en par redox ferro-ferri 0.025 M, velocidad de barrido=1 mv/sec. agitación constante.

## BREVE ESTUDIO EN OSCURO PARA UN CONDUCTOR

Esta es la parte final del trabajo, y se efectuó con el fin de comparar y ver las diferencias que existen en el comportamiento electroquímico entre un semiconductor ( $V_2O_5$ ) y un conductor (platino); obviamente para poder hacer una buena comparación, es necesario trabajar al conductor en las mismas condiciones en las que se trabajó al semiconductor. Para éste propósito se efectuaron cuatro voltametrías teniendo como electrodo de trabajo un electrodo de platino. Las voltametrías mencionadas se muestran en la (Fig. V.21). Como se observa en todas estas voltametrías, la densidad de corriente es muy pequeña, así como también lo son las corrientes de reducción y de oxidación. Este comportamiento, en un principio, causó confusiones, ya que lo que se esperaba, sobre todo cuando se trabajó con el par redox era una voltametría conocida como el gato, con sus picos de reducción y de oxidación bien definidos. Pero la forma de las voltametrías que se muestran en la (Fig. V.21) es correcta, ya que la velocidad de barrido es muy baja (1 mV/sec), y ésta es proporcional a la corriente obtenida, esto por supuesto en el caso de un conductor; para confirmar lo anterior se efectuaron algunas voltametrías en el par redox (que no se incluyen en este trabajo) para el platino, a diversas velocidades de barrido y se llegó a la conclusión de que al aumentar la velocidad de barrido, aumentan las corrientes de reducción y de oxidación y se hacen más notorios los picos respectivos, esto se debe a, que en este caso, el control difusional es ejercido por los iones en solución.

De lo anterior decimos que a bajas velocidades de barrido, un semiconductor proporciona mayor corriente, así como también mayor información de su comportamiento electroquímico; mientras que un metal proporciona mayor corriente y mayor información de su comportamiento electroquímico a velocidades de barrido altas (100 mV/sec).

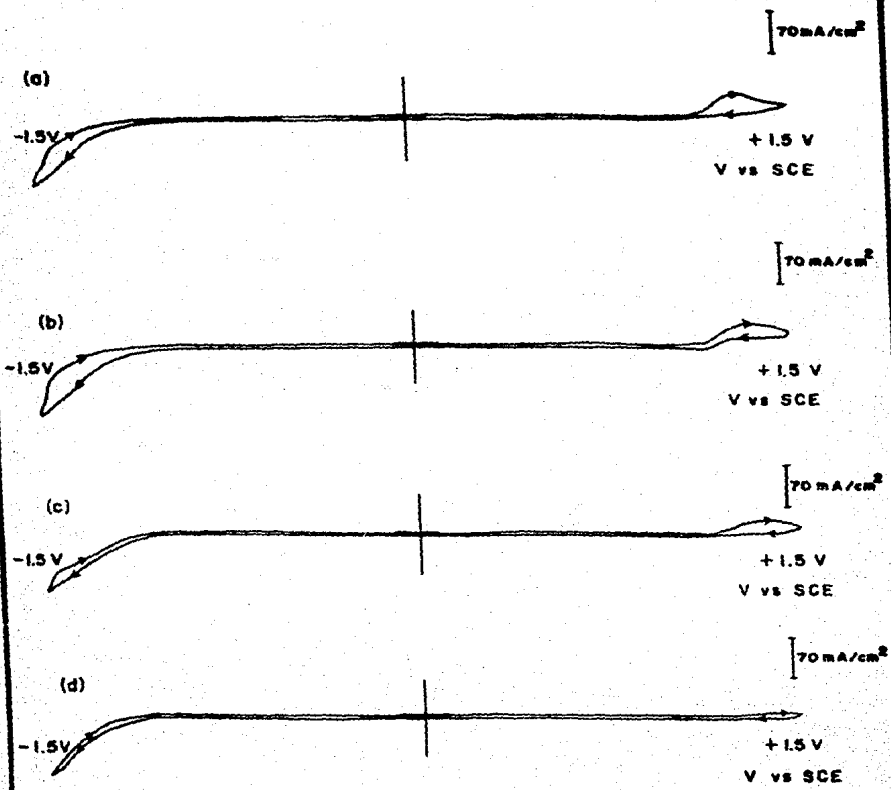


Fig. V. 21. Voltamogramas del electrodo de platino,  
 velocidad de barrido = 1mv/sec  
 a) en KCl 0.05 M      b) en  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  0.025 M  
 c) en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  0.025      d) en par redox Ferro-Ferri-  
 - 0.025 M

## CONCLUSIONES

Debido a diversos problemas que se presentaron en la realización de este trabajo, entre ellos los más importantes fueron:

- a) El carecer de trabajos previos que sirvieran como punto de partida para realizar los estudios.
- b) La descompostura de la lámpara de Xenon, impidiendo terminar el estudio bajo iluminación; en ocasiones no se obtuvieron conclusiones concretas sobre el comportamiento del  $V_2O_5$ , pero de cualquier forma se logró conjuntar una serie de observaciones que pueden ser útiles para trabajos posteriores sobre este tema.

Como el comportamiento de un electrodo  $V_2O_5$  es más claro a una velocidad de barrido muy baja, se dice que su respuesta ante un cambio en la celda es lenta; y por lo tanto el proceso de estabilización es también lento.

De las pruebas de solubilidad efectuadas al  $V_2O_5$ , vemos que también se puede usar como electrolito soporte el  $Na_2SO_4$ , y esto podría dar más información acerca del comportamiento electroquímico del  $V_2O_5$ .

Para obtener más información acerca del control difusional, se podrían variar las concentraciones usadas de los diferentes electrolitos. Pero en lo que se pudo ver en este trabajo, con las concentraciones trabajadas, es que el control difusional lo ejerce el electrodo de  $V_2O_5$ .

En general del estudio en oscuro, vemos una mayor corriente de reducción que de oxidación, aún para el par redox; lo que indica que el electrodo tiende a reducir las especies más que a oxidarlas.

En condiciones de iluminación la respuesta del electrodo también es lenta, pero existe un aumento en las corrientes de reducción y de oxidación, siendo más notorio el aumento para esta última, por lo que decimos que el pentóxido de vanadio es un semiconductor extrínseco tipo n; ya que en oscuro tiende a reducir las especies y en iluminación la conducta se invierte ya que controlan los portadores minoritarios, que en este caso son los huecos.

Del estudio del tratamiento superficial vemos que el platino si causa un efecto en el comportamiento electroquímico del  $V_2O_5$ , esto es, hace que aumente la corriente de reducción y que disminuya la de oxidación; y además también en este caso el control difusional es ejercido por el electrodo de trabajo.

Comparando el comportamiento electroquímico del metal y del semiconductor, vemos que para el semiconductor es necesario trabajar a bajas velocidades de barrido, con el fin de obtener mayor corriente y mayor información, al contra-



rio del metal, con el cual se obtiene mayor corriente, así como mayor información a velocidades de barrido de potencial altas (100 mV/secc).

De todos los párrafos anteriores se concluye, que el estudio de los semiconductores es muy amplio y que falta tanto por saber de algo que en un futuro no muy lejano, será una de las fuentes de energía más importante.

## BIBLIOGRAFIA

## Libros

- 1.- Bard A. J. , Faulker L. R.. "Electrochemical methods". John Wiley and Sons, New York, 1980.
- 2.- Benski George. "Semiconductores". Serie de Física, monografía No. 6. Programa regional de desarrollo científico y tecnológico, departamento de asuntos científicos. Secretaría general de la organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. 1970.
- 3.- Bockris J. O'M y Reddy A. K.. "Electroquímica moderna". Vol. 1. Reverté, S.A., España 1978.
- 4.- Borisov E. y Piatnova I.. "Los secretos de los semiconductores". 2ª edición, Mir, U.R.S.S., 1975.
- 5.- Castro Acuña C. M.. "Estudio de las propiedades fotoelectroquímicas en semiconductores". Tesis, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1981.
- 6.- Costa J. M.. "Fundamentos de electrónica". Alhambra, España, 1981.
- 7.- Gonzalez Ramirez E. y Hernandez Gallegos L. D.. "Estudio del  $TiO_2$  como electrodo semiconductor policristalino". Tesis, Facultad de Química, - - U.N.A.M., México, 1984.
- 8.- Kirk R. E. y Othmer P. F.. "Enciclopedia de tecnología química". Tomos 15 y 20. UTEHA, U.S.A., 1965.
- 9.- Posadas Dionisio. "Introducción a la electroquímica". Serie de Química. Monografía No. 22. Secretaría general de la organización de los Estados Americanos. Programa regional de desarrollo científico y tecnológico. - Washington, D.C., 1980.
- 10.- Rubalcaba Medina J. R.. "Electroquímica de semiconductores policristalinos". Tesis, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1982.
- 11.- Shalimova K. V.. "Física de los semiconductores". Mir, U.R.S.S., 1975.
- 12.- The Merck Index. An encyclopedia of chemicals and drugs. Novena edición, Merck & Co. Inc., 1976, pag: 9577.

## Artículos

- 13.- Adler David. "Chemistry and physics of amorphous semiconductors". Journal of chemical education. Vol. 57 No. 8. Agosto 1980, 560-564.
- 14.- Bard A. J.. "Photoelectrochemistry". Science, 207. 1980, 139-144.
- 15.- Bard A. J., Bocarsly A., Fan F.. "The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices". Journal of the American Chemical Society. Vol. 102 No.11. May 21, 1980, 3671-3677.
- 16.- Evans Dennis H., O'Connell K. M., Petersen R. A. and Kelly M. J.. "Cyclic voltametry". Journal of Chemical Education. Vol. 60 No. 4. Abril 1983, 290-292.
- 17.- Faulkner Larry R. "Understanding electrochemistry: some distinctive concepts". Journal of Chemical Education. Vol. 60 No. 4. Abril 1983, 262-264.
- 18.- Finklea Harry O.. "Photoelectrochemistry: introductory concepts". Journal of Chemical Education. Vol. 60. No. 4. Abril 1983, 325-327.
- 19.- Guruswamy V., Keillor P., Capbell G. L. and Bockris J. O'M.. "The photoelectrochemical response of the lanthanides of chromium, rhodium, vanadium and gold on a titanium base". Solar Energy Materials 4(1980) 11-30. North-Holland Publishing Company.
- 20.- Julliard Michel and Chanon Michel. "Redox properties of photoexcited — states". Chemistry in Britain August 1982. 558-562.
- 21.- Kutal Charles. "Photochemical conversion and storage of solar energy". Journal of Chemical Education. Vol. 10 No. 10. Octubre 1983, 882-887.
- 22.- Laser Daniel and Bard A. J.. "Semiconductor electrodes". J. Electrochem. Soc.: Electrochemical science and technology. Vol. 123, No. 12, December 1976, 1828-1832.
- 23.- Maloy J. T.. "Factors affecting the shape of current-potential curves". Journal of Chemical Education. Vol. 60, No. 4, abril 1983, 285-289.
- 24.- Mickey Charles D.. "Solar photovoltaic cells". Journal of Chemical Education. Vol. 58, No. 5, Mayo 1981, 418-422.
- 25.- Miller Alan R.. "Introduction to semiconductors". Byte, Nov. 1984, 143-154.
- 26.- Parkinson Bruce. "An overview of the progress in photoelectrochemical energy conversion". Journal of Chemical Education. Vol. 60, No. 4 abril

1983, 338-340.

27.- Turner John A.. "Energetics of the semiconductor-electrolyte interface".  
Journal of Chemical Education. Vol. 60, No. 4, abril 1983, 327-329."