



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**INVESTIGACION DE PROPIEDADES DE ELECTRODOS
SEMICONDUCTORES SINTERIZADOS**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1989



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

CAPITULO 1

Introducción	2
Objetivo.....	6

CAPITULO 2

Características del Material.....	8
Monocristal y Policristales.....	14

CAPITULO 3

Bases Teóricas.....	18
Materiales Semiconductores.....	19
-Clasificación de Semiconductores...	20
-Bandas de Energía.....	20
-Nivel de Fermi.....	22
-Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos.....	25
-Fotoefectos.....	27
Fundamento Electroquímico.....	28
-Fundamentos de Electroquímica.....	28
-Doble Capa Electroquímica.....	32
-Control de Potencial.....	34
-Procesos de Electrodo.....	35
-Parámetros Relacionados con la Velocidad de Reacción.....	37

Electroquímica de Semiconductores.....	40
Fotoelectroquímica de Semiconductores.....	43
Estabilidad del Electrodo Semiconductor...	47

CAPITULO 4

Descripción del Equipo y Técnicas Empleadas.....	50
Sinterizado.....	51
Caracterización por Rayos X.....	54
-Medición de la Difracción.....	55
Métodos Electródicos Experimentales.....	57
-Mediciones Electroanalíticas.....	58
-Control Automático de Potencial....	59
-Clasificación de Métodos Electródicos Experimentales.....	61
-Clasificación de Electroodos.....	62
-Voltametría Cíclica.....	63
-Descripción del equipo de:	
Voltametría.....	67
Iluminación.....	68

CAPITULO 5

Desarrollo Experimental.....	73
-Fabricación de Pastillas.....	75
-Síntesis de Ilmenita.....	75
-Pastillado.....	75
-Sinterizado.....	75
Caracterización por Rayos X.....	76
Estudio de Solubilidad.....	78

Fabricación de Electroodos.....	79
Estudio Electroquímico por Voltametría	
Cíclica.....	80
-Electrodo de Referencia.....	80
-Configuración de Celda de Trabajo..	81
-Estándar de Electrodo de Platino...	81
-Estudio de Electroodos Semiconductores en Oscuro.....	82
-Estudio de Electroodos Semiconductores.....	83
con Iluminación.....	84
-Estudio de Otras Variables.....	84

CAPITULO 6

Resultados y Discusión.....	86
Fabricación de Pastillas.....	87
Sinterizado.....	87
Rayos X.....	89
Estudio de Solubilidad.....	90
Fabricación de Electroodos.....	90
Estudio Electroquímico.....	90
Estándar con Electrodo de Pt.....	90
Electroodos Semiconductores.....	95
Estudio de Otras Variables.....	110

CAPITULO 7

Conclusiones.....	127
Bibliografía.....	130

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	3
Figura 2.1	14
Figura 2.2	16
Figura 3.1	21
Figura 3.2	23
Figura 3.3	24
Figura 3.4	26
Figura 3.5	29
Figura 3.6	31
Figura 3.7	31
Figura 3.8	34
Figura 3.9	39
Figura 3.10	42
Figura 3.11	45
Figura 4.1	53
Figura 4.2	56
Figura 4.3	60
Figura 4.4	63
Figura 4.5	65
Figura 4.6	67
Figura 4.7	68
Figura 5.1	76
Figura 5.2	77
Figura 5.3	77
Figura 5.4	78

Figura 5.5	80
Figura 5.6	81
Figura 5.7	82
Figura 6.1	92
Figura 6.2	92
Figura 6.3	93
Figura 6.4	93
Figura 6.5	94
Figura 6.7.1	96
Figura 6.6	97
Figura 6.7	98
Figura 6.8	98
Figura 6.9	101
Figura 6.10	101
Figura 6.11	101
Figura 6.12	102
Figura 6.13	103
Figura 6.14	104
Figura 6.15	105
Figura 6.16	106
Figura 6.17	107
Figura 6.18	108
Figura 6.19	109
Figura 6.19.1	112
Figura 6.20	113
Figura 6.21	114
Figura 6.22	115
Figura 6.23	116

Figura 6.24	117
Figura 6.25	118
Figura 6.26	119
Figura 6.27	120
Figura 6.28	121
Figura 6.29	122
Figura 6.30	123
Figura 6.31	124
Figura 6.32	125
Figura 6.33	126

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	13
Tabla 4.1	69
Tabla 5.1	76
Tabla 6.1	87
Tabla 6.2	88
Tabla 6.3	88
Tabla 6.4	89
Tabla 6.5	94
Tabla 6.6	111

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCION

La gran importancia del estudio de los electrodos semiconductores policristalinos dentro de celdas fotoelectroquímicas se debe a la crisis energética que nos envuelve en la actualidad. Encontrar nuevas formas para la obtención de energía, y que éstas sean baratas y fáciles de conseguir, es uno de los más grandes retos para países como el nuestro, que adolece de infraestructura tecnológica nacional. Si pudiéramos encontrar los materiales ideales para la fabricación de dichas celdas obteniendo un alto rendimiento en la transformación de la energía luminosa en eléctrica por ejemplo, muchos de los problemas de electricidad en regiones alejadas podrían verse resueltos, sin ningún riesgo de contaminación.

El Sol podría llegar a convertirse no sólo en dios mítico o en caluroso benefactor de asoleados turistas, sino en una fuente de energía que aprovecharíamos tal como lo hacen las plantas en la fotosíntesis. Las radiaciones solares alcanzan la órbita de la tierra, unos ocho minutos después de abandonar la superficie del sol, transmitiéndose a una velocidad de 300,000 Km/s. Atraviesan a continuación una superficie que tiene 150 millones de Km de radio, pero la energía producida es tan grande que la intensidad por unidad de superficie, incluso a ésta distancia, es de aproximadamente 1,300 watts/m². Aunque la tierra intercepta sólo una fracción minúscula de energía solar, la que incide en la alta atmósfera en un periodo dado es equivalente a decenas de

mlles de veces las necesidades actuales de energía para todo el mundo durante ese periodo. Podríamos hacer alusión a un verso de León Felipe: ()... / Y siempre habrá un sol también / -un sol verdugo y amigo- / que trueque en ilanto la nieve / y en nube el agua del río . /

Sin embargo, no toda esta energía llega a la tierra, debido a una serie de complejas interacciones con la atmósfera (fig 1.1).

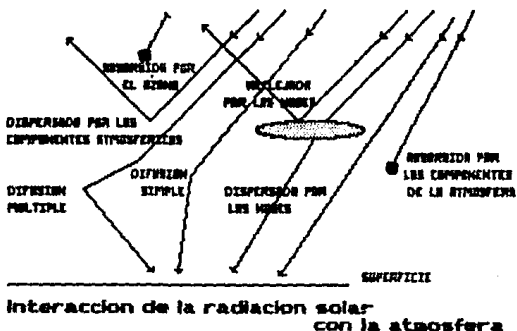


fig. 1.1

Una manera de atrapar esta energía luminosa y transformarla en energía eléctrica o energía química es mediante la utilización de materiales semiconductores. Estos materiales tienen relativamente una corta historia en el conocimiento científico. Podemos decir que con Faraday en 1833, se encuentra una propiedad extraña en el sulfuro de plata, ésta tenía un coeficiente negativo de variación de la resistencia

con la temperatura. En 1873 W. Smith descubre que la resistencia del selenio disminuye cuando se ilumina. En 1874 F. Braun dice que las características eléctricas de los contactos entre los semiconductores y los metales no son lineales, por lo que no obedecen a la ley de Ohm. Es hasta los años treinta que se desarrolla la teoría mecánica cuántica, sobre la cual se basa el estudio del comportamiento del electrodo semiconductor. En 1948, Shockley, Bardeen y Brattain inventaron el transistor, con el que prácticamente empieza la historia moderna de los semiconductores.

Los primeros semiconductores que se utilizaron fueron el selenio, el germanio, y sobre todo, el silicio. Ahora se utilizan también compuestos como el arseniuro de galio (AsGa), el sulfuro de zinc (ZnS), etc..

En el presente trabajo se presenta el estudio de materiales semiconductores como electrodos en celdas fotoelectroquímicas, dentro de un programa de búsqueda de materiales baratos y de alta eficiencia de que se habla al principio. Este primer capítulo tiene como objetivo hacer una pequeña reseña del contenido.

En el segundo capítulo habiaremos de las propiedades de los materiales semiconductores utilizados, que fueron óxido férrico, óxido de titanio y una mezcla de ambos que mediante una técnica de sinterizado, esperamos que reaccionen para obtener un titanato ferroso, que se encuentra en la naturaleza y es conocido como

ítem; estableceremos la diferencia entre los materiales o sólidos monocristalinos y los policristalinos, sobre la cual se fundamentará la naturaleza policristalina de los semiconductores utilizados.

El tercer capítulo tiene por objeto presentar las bases teóricas sobre las que se trabajó experimentalmente, para poder así entender cuales son los puntos más importantes y en los que se debe tener mayor cuidado. Se discutirán las propiedades semiconductoras y los parámetros relacionados con un experimento electroquímico y fotoelectroquímico.

En el cuarto capítulo hablaremos de las características de las técnicas empleadas, como son el sinterizado y la voltametría cíclica, y daremos la descripción del equipo utilizado.

En el quinto capítulo se describirá el desarrollo experimental; en el sexto capítulo se presentarán los resultados experimentales y la discusión de los mismos. Por último, en el séptimo y último capítulo se presentarán las conclusiones obtenidas de acuerdo a los objetivos que se presentan a continuación.

OBJETIVOS

Se estudiarán las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de materiales semiconductores sinterizados a diferentes temperaturas .

Dichos materiales semiconductores serán, a saber: ilmenita (FeTiO_3) sintetizada, con o sin aluminio, mediante sinterizado; y estándares de óxido férrico (Fe_2O_3) y de óxido de titanio (TiO_2), sinterizados a la temperatura que se observe más adecuada.

Se desea comprobar si la ilmenita es un material semiconductor , y si es el caso, observar si es recomendable para la fabricación de celdas fotoelectroquímicas, dadas sus propiedades como electrodo.

CAPITULO 2

CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL

Propiedades de los Materiales

Los materiales que utilizaremos en este estudio se pueden encontrar en forma natural, y debido a la facilidad de su obtención, es importante saber si pueden ser utilizados como materia prima en la fabricación de electrodos semiconductores para celdas solares. Sin embargo, un problema importante que se debe resolver es que estos materiales deben tener un alto grado de pureza, puesto que cualquier cuerpo extraño podría alterar las propiedades semiconductoras de los óxidos utilizados. Por esto último, los muestras utilizadas o fueron sintetizados, como es el caso de la ilmenita (FeTiO_3), a partir de reactivos de laboratorio, o se utilizaron estos mismos reactivos como material de estudio, como es el caso del óxido férrico (Fe_2O_3) y del óxido de titanio (TiO_2).

El óxido férrico conforma en sí, dentro de los estudios mineralógicos, un grupo llamado Grupo de la Hematita, que es como se encuentra el óxido férrico en forma natural. Dentro de dicho grupo se encuentra la ilmenita ó menacanita, y otros minerales que contienen aluminio, manganeso y magnesio.

El óxido de titanio forma otro grupo llamado Grupo del Rutilo, dentro del cual todos los integrantes toman la forma de dióxidos RO_2 .

Óxido Férrico

El Grupo de la Hematita abarca los sesquióxidos de fierro y aluminio. Estos compuestos cristalizan en la clase romboédrica, sistema hexagonal, con un romboedro fundamental que difiere muy poco, en ángulo, de un cubo. Los dos minerales que pertenecen aquí, Hematita (Fe_2O_3) y Corundo (Al_2O_3) son duros.

La composición del óxido de fierro es de 1 óxigeno 30, fierro 70. Algunas veces contiene titanio y magnesio, y está por lo tanto, muy relacionado con la ilmenita. El óxido férrico es de color rojo tirando a moreno, muy característico. Es infusible al soplete, se descompone a $1650^{\circ}C$; con bórax da las reacciones del fierro; con sosa al carbón se reduce a un polvo gris magnético. Lentamente soluble en ácido clorhídrico. Se puede preparar a partir de cloruro férrico con vapor a alta temperatura; también por la acción del aire caliente y ácido clorhídrico. La hematita se ha cristalizado de varios magmas artificiales, que no deben contener, o sólo muy poco, fierro ferroso. (1)

Se usa en pinturas rojas, en caparrosa para pulir; la mena de hematita es la más importante de fierro.

En México podemos encontrar una variedad de la hematita, la martita, que es un sesquióxido de fierro, que se presenta en octaedros o dodecaedros como magnetita y se cree que es pseudomorfa de ésta. No es magnética, o si acaso ligeramente.

Ilmenita

La ilmenita se encuentra en forma de cristales tubulares gruesos; también romboédricos agudos. Con frecuencia en placas delgadas o láminas. Macizo, compacto; en granos empotrados, también sueltos como arena. Polvo negro a rojo que tira a moreno. Opaco, influye ligeramente a la aguja magnética. (1)

Composición: FeTiO_3 ó $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$; oxígeno=31.6, titanio=31.6, fierro=36.8; algunas veces también contiene magnesio (picrotitanita), sustituyendo al fierro ferroso, de ahí la fórmula general de Penfield $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}\cdot\text{TiO}_2$. Al soplete no se funde en flama oxidante, aunque se redondean ligeramente los bordes en flama reductora. Con bórax y sal de fósforo da reacción de fierro en flama oxidante, y con éste último fundente adquiere un color rojo tirando a moreno, más o menos intensa en flama reductora. El mineral pulverizado, calentado con ácido clorhídrico, se disuelve lentamente dando una solución amarilla. Se descompone por fusión con bisulfato de sodio o potasio. No es magnética como la magnetita. A temperaturas mayores de 600°C se oxida y, de acuerdo a estudio de rayos X, se descompone en rutilo, hematita y pseudobroquita. (1)

Existen varios métodos de preparación de la ilmenita, entre los que se encuentran: fusión de los polvos mezclados de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2$, bajo una atmósfera neutra en un horno solar (44). El esquema de

reacción propuesta es el siguiente:



Cuando el tiempo de reacción excede los 7 minutos, todo el Fe(III) de la mezcla inicial se ha reducido a Fe(II).

En el presente trabajo se siguió otro método de síntesis, continuando los estudios de un trabajo de maestría, y dado que nuestro objetivo no es encontrar un método de síntesis adecuado, nos hemos atenido a la eficacia de dicho método que se describirá más adelante.

Óxido de Titanio

El óxido de titanio pertenece al grupo denominado del Rutilo, que incluye dióxidos de manganeso y plomo. Estos compuestos cristalizan en el sistema tetragonal con ángulos estrechamente similares y relación axial. Además del rutilo, podemos encontrar al titanio en otros minerales como la anatasa u octahedrita (tetragonal), brookita (ortorrómbico), ilmenita (FeTiO_3) y perouskita (CaTiO_3).

Todos los minerales son de color blanco, insolubles en agua. La anatasa y el rutilo son polvos policristalinos de apariencia terrosa, opaca, que tiene buena adherencia al pastillado y presenta un alto índice de refracción.

El rutilo es infusible al soplete, su punto de fusión es de 1825°C ; con sal de fósforo da una perla incolora que en la flama reductora toma un color violeta al enfriarse. La mayoría de las variedades contienen hierro, y dan una perla amarilla tirando a moreno o roja en la flama reductora. Insoluble en ácidos; se vuelve soluble

por fusión con un álcali o carbonato alcalino.

El óxido de titanio se prepara artificialmente mediante combinación directa de titanio y oxígeno; por tratamiento de sales de titanio en solución acuosa; por la reacción de compuestos de titanio inorgánicos y volátiles con oxígeno; por oxidación o hidrólisis de compuestos de titanio orgánicos. El rutilo se forma con óxido de titanio con óxido bórico, con tungstato de sodio, etc.. El rutilo, octaedrita y brookita, han sido todos formados calentando titanato de potasio y cloruro de calcio en una corriente de ácido clorhídrico gaseoso y aire. El rutilo se forma a la temperatura más alta, siguiéndole la brookita, y la anatasa se forma a la temperatura más baja. El rutilo es aparentemente la forma más estable del TiO_2 , ya que los cristales tanto de brookita como de anatasa, se ha encontrado que se alteran a rutilo. (1),(2).

El dióxido de titanio se ha usado como semiconductor y fotocatalizador, debido a la respuesta que presenta al ser iluminado. Entre otras reacciones, el óxido de titanio favorece la fotooxidación del agua, dando como productos el H_2 y O_2 ; el primero se puede utilizar como combustible. También se ha logrado dilucidar el mecanismo de formación de O_2 en las hojas verdes, haciendo la similitud entre el TiO_2 y la clorofila.

También encontramos aplicación en la depositación de metales, la síntesis de metanol o de aldehído fórmico a partir de CO_2 , la síntesis de amoníaco y aminoácidos, la oxidación de ión CN^- , y muchas otras que están en etapa de investigación. (21).

Propiedades Físicas de los Óxidos Semiconductores Utilizados

Propiedad	Fe ₂ O ₃	FeTiO ₃	TiO ₂
Sistema cristalino	hexagonal	hexagonal	tetragonal
Pto. de fusión.	1650°C	se oxida a T > 600°C	1825°C
Peso específico	5.2 - 5.3	4.5 - 5.0	3.8 - 4.25
Índice de refracción			2.62 - 2.90
Dureza (escala Mohs)	5.5 - 6.5	5.0 - 6.0	5.5 - 6.0
Conductividad eléctrica en aire mho/cm			10 ⁻¹² - 10 ⁻¹⁴
a temp. ambiente			5.5 x 10 ⁻⁸
a 500°C			0.12
a 1200°C			
Líneas de Difracción de Rayos X	2.60(100) 1.69(60) 2.51(50)	2.74(100) 1.72(100) 2.54(95)	3.25(100) 1.68(50) 2.45(41)
Existencia en México	SI	SI	No

Tabla 2.1

Sistemas Cristalinos y Policristalinos.

El hecho de que toda la materia está constituida por átomos, nos permite distinguirla en sus diferentes estados : gaseoso, líquido y sólido. Una buena aproximación para entender esta diferencia es suponer que los átomos son esferas rígidas que se acomodan entre sí en varios arreglos y adoptan una forma característica para cada estado. La diferencia entre líquidos y sólidos cristalinos es la diferencia en el alcance del orden que existe en sus arreglos atómicos.

En el sólido cristalino existe un arreglo ordenado de átomos; éste es de largo alcance, y forma un arreglo tridimensional que puede obtenerse por la repetición de un arreglo elemental. Cuando la periodicidad de este arreglo elemental se extiende a través de una buena parte del material, se habla de un *monocristal* o cristal sencillo (fig. 2.1).

Red cristalina de un material semiconductor (monocristal)

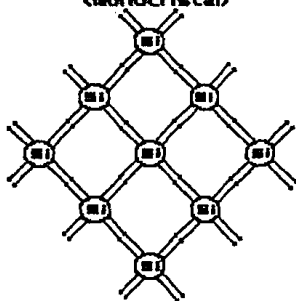


Fig. 2.1

En materiales *poli*cristalinos, la periodicidad de la estructura se interrumpe en varias fronteras a lo largo del material. A estas fronteras se les denomina *fronteras de grano*, y su tamaño es muy variable. Cuando el tamaño de los granos es comparable al de la unidad representativa, ya no hablamos de cristales, sino de materiales amorfos. Un ejemplo de un sólido amorfo es el vidrio, que es en realidad un líquido de una viscosidad muy alta.

Existen cuatro tipos de enlaces, dependiendo del origen y naturaleza de la fuerza interatómica que mantiene a los átomos unidos formando el sólido, éstas son: enlace iónico (heteropolar), covalente (homopolar), metálico y de Van der Waals.

El cristal perfecto es una idealización, que no existe en la realidad, pero afortunadamente, la mayoría de las propiedades físicas de los cristales reales son esencialmente las mismas que las del prototipo ideal.

Al arreglo geométrico que nos define a un cristal se le llama red o *latis* cristalina. En este contexto, los *puntos* de la red son aquellos cuya posición se repite periódicamente y que tienen los mismos alrededores y vecindades. Los puntos de la red forman una estructura básica que al repetirse genera todo el cristal, esta estructura básica es denominada *celda elemental*. (4)

Un cristal real contiene imperfecciones o defectos que rompen la periodicidad de la estructura. En la actualidad se desarrollan técnicas para la preparación de cristales con cantidades controladas de defectos e impurezas con la consecuente reducción de los efectos azarosos. Dichos defectos pueden ser: puntuales, lineales, planares y de volumen.

los llamados *defectos puntuales*, son los más sencillos ya que se encuentran cerca de un punto de la red cristalina, o bien ocupan su lugar.

Se definen tres tipos de defectos puntuales : vacancias (defectos de Schottky), intersticiales (defectos de Frenkel) e impurezas (fig. 2.2).

Diferentes Tipos de Defectos Puntuales

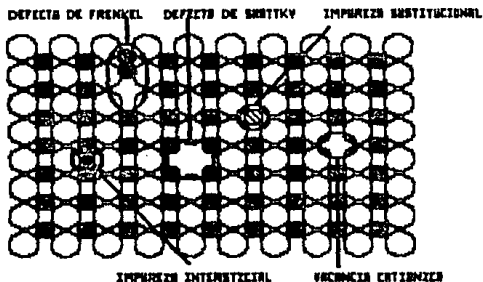


Fig. 2.2

La vacancia corresponde a la ausencia de un átomo de su lugar normal en la red. El intersticial ocurre cuando un átomo deja el sitio de la red en que se encuentra y ocupa un lugar en donde normalmente no existen átomos. La impureza es un átomo diferente de los que forman la red y puede ocupar un sitio normal en la red o un lugar intersticial.

Este tipo de defectos se identifican con niveles de energía localizados en la banda de energía prohibida de los sólidos. Esto último tiene que ver con la mecánica cuántica y lo trataremos más adelante.

De acuerdo a las características de los materiales que utilizaremos en este estudio, y sabiendo que es mucho más sencillo y además más barato trabajar con materiales policristalinos, nos encontraremos en nuestros experimentos con todo aquello que tenga que ver con las propiedades de los sólidos semiconductores policristalinos, con los defectos de grano y con la teoría de bandas, que explica su comportamiento.

(4)

CAPITULO 3

BASES TEORICAS

MATERIALES SEMICONDUCTORES

Los semiconductores son elementos o sustancias químicas cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y la de un aislante. La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad del material para conducir una corriente, y se mide en $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ en el sistema MKS. Para un semiconductor, los valores de conductividad eléctrica oscilan entre 10^8 y 10^{-9} $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, en comparación con valores de 10^7 para buenos conductores, y de 10^{-17} para los aislantes.

Se puede establecer una clasificación que toma en cuenta la relación existente entre la resistividad y la temperatura. En los metales, la relación es lineal conforme la ecuación:

$$\rho = \rho_0 \frac{T}{T_0}$$

Donde ρ_0 es la resistividad (la resistividad es el inverso de la conductividad) del metal a la temperatura T_0 ($T_0 = 273^\circ\text{K}$). Observamos que al aumentar la temperatura aumenta la resistividad.

En semiconductores la relación existente entre resistividad y temperatura es la siguiente:

$$\rho = \rho_0 \exp^{\beta/T}$$

Donde ρ_0 y β son constantes; T es la temperatura en $^\circ\text{K}$. Ahora observamos que la resistividad disminuye con el aumento de temperatura. Esta propiedad conductora dependiente de la temperatura, permite su uso como termisores (resistores dependientes de la temperatura). Los semiconductores funcionan también como varistores (resistores dependientes del voltaje), o como diodos rectificadores, los cuales presentan altas resistencias en función del sentido en que fluye la corriente eléctrica. (5), (6), (7), (8).

Clasificación de Semiconductores

Existe una inmensa gama de materiales semiconductores, los cuales se pueden clasificar de acuerdo al número de elementos diferentes que componen el semiconductor, resultando : elementos (Si, Sb); compuestos binarios (TiO_2 , Fe_2O_3); compuestos ternarios ($SrTiO_3$, $FeTiO_3$).

También los podemos clasificar basándonos en su estructura química: elementos (Sn); compuestos intermetálicos (GaAs); óxidos metálicos (TiO_2); sulfuros metálicos (CdS); óxidos metálicos tipo mineral ($MgTiO_4$) y orgánicos (antraceno).

De acuerdo a los portadores de carga que intervienen en el proceso de conducción tenemos: a) semiconductores electrónicos, en donde los portadores de carga son electrones y huecos , y b) semiconductores iónicos , en los cuales la corriente es transportada por los iones que forman el material semiconductor, por lo que son inestables.

Dentro de la última clasificación, los semiconductores de mayor interés son los electrónicos, sobre los cuales basaremos nuestro estudio. (9).

Bandas de Energía

Las propiedades electrónicas de los sólidos son descritas frecuentemente en términos del Modelo de Bandas, en donde se trata el comportamiento de un electrón moviéndose en un campo del núcleo atómico. (10).

De acuerdo a la Mecánica Cuántica, para un átomo aislado, existen niveles de energía permitidos en los que pueden encontrarse los electrones, así como zonas prohibidas en donde no pueden existir.

La teoría de los orbitales moleculares deslocalizados, formados como resultado de la combinación lineal simétrica y antisimétrica de los orbitales atómicos, se puede aplicar a los materiales semiconductores de la siguiente manera :

Al considerar un orden de 10^{23} átomos, los niveles de energía estarán tan próximos entre sí que se podrá considerar la región de unión como un continuo. De esta forma, los estados discretos de energía atómica son sustituidos por una banda continua, que se denomina *Banda de Energía*.

Las formas de enlace de orbitales llenos forman la *Banda de Valencia*, y las formas de antienlace de orbital vacantes forman la *Banda de Conducción*. Estas bandas están separadas por una región prohibida o *Banda Prohibida*, de energía E_g , que está generalmente dada en unidades de electrón volts (fig 3.1).

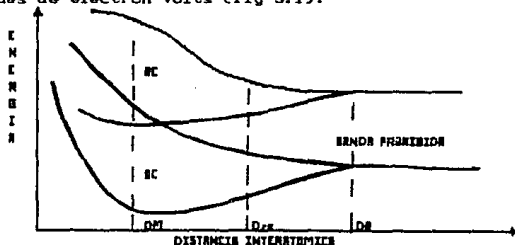


DIAGRAMA DE BANDAS MUESTRANDO LA DISTANCIA INTERATÓMICA PARA UN METAL (D_M), UN SEMICONDUCTOR (D_{SC}), Y UN AISLANTE (D_I)

Fig. 3.1

Cuando la banda de conducción y la de valencia se traslapan, el material es un buen conductor de la electricidad, lo que ocurre con los metales. Bajo estas circunstancias, existen en el sólido niveles de energía llenos y vacantes virtualmente a la misma energía, por lo que el electrón se puede mover de un nivel a otro sólo con una pequeña energía de activación. Para valores de E_g mayores, la banda de valencia está casi llena, y la banda de conducción casi vacante.

En los materiales semiconductores existe la banda prohibida, pero es posible que por efecto de excitación térmica o luminosa, un electrón pueda pasar de la banda de valencia a la de conducción, dejando en su lugar una vacante positiva denominada hueco, entidad a la cual se le asignan propiedades análogas a las del electrón.

En los materiales no conductores o aislantes, la banda de valencia está totalmente llena y la distancia interatómica es muy grande, por lo que la banda prohibida también es muy grande (Fig.3.2) (27)

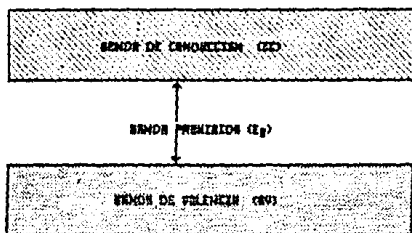
Nivel de Fermi.

En un sólido, la distribución de los electrones en los diferentes niveles energéticos, está gobernada por la estadística de Fermi-Dirac, de donde se obtiene la función de distribución del mismo nombre. Esta distribución nos permite conocer la probabilidad de que cierto nivel energético este ocupado por un electrón:

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

Donde $f(E)$ es la probabilidad; E_i es la energía del nivel que se

Modelo de Bandas para un Semiconductor



Modelo de Bandas para un No Conductor

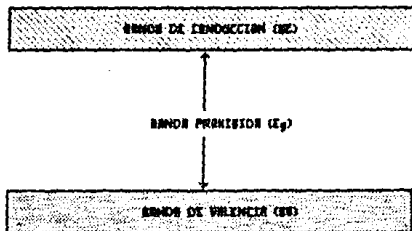


Fig. 3.2

quiere conocer la probabilidad; k es la constante de Boltzman; T es la temperatura y E_f es la energía del nivel de Fermi.

La función de distribución es simétrica alrededor del nivel de Fermi, por lo que para aquellos semiconductores donde el número de niveles energéticos es igual en la banda de valencia que en la de conducción, el nivel de Fermi se encontrará precisamente en la mitad de la banda prohibida (fig. 3.3). Para niveles que están algunas unidades por encima o por debajo del nivel de Fermi, la función de distribución se puede modificar obteniéndose las siguientes ecuaciones: (11)

$$f(E) = \exp^{-(E_i - E_f)/kT}$$

para $E_i > E_f$, y

$$f(E) = 1 - \exp^{-(E_f - E_i)/kT}$$

para $E_i < E_f$.

Semiconductor Intrínseco

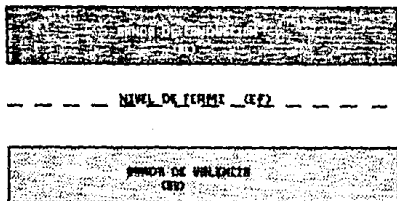


Fig. 3.3

Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos.

Retomando el concepto de bandas de energía para materiales semiconductores podemos dilucidar las propiedades que los clasifican en semiconductores intrínsecos y en extrínsecos.

Quando un electrón es excitado a la banda de conducción, se genera un hueco en la banda de valencia. Un semiconductor que tiene la misma cantidad de electrones en la banda de conducción que en la de valencia se dice que es un semiconductor intrínseco. En este tipo de semiconductores el nivel de Fermi se encuentra prácticamente a la mitad de la banda prohibida.

Esta es una situación que casi no se presenta en la realidad, puesto que existen pequeñísimas cantidades de impurezas o defectos estequiométricos que no lo permiten.

A las impurezas que ceden sus electrones a la banda de conducción se les llama *impurezas donadoras*, y a un átomo que al ceder su electrón adquiere carga positiva, se le denomina *impureza donadora ionizada*, pero no es equivalente a un hueco en la banda de valencia.

De lo anterior se deduce que, la población de electrones excitados no es necesariamente igual a la de huecos, porque no todos provienen de la formación de un par electrón-hueco. Cuando la población de cualquiera de estas dos entidades es mayor, a éstos se les denomina *portadores mayoritarios*, y se dice que es un semiconductor *extrínseco* (fig. 3.4).

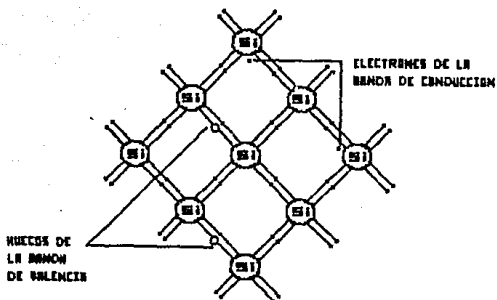


Fig. 3.4

Si los portadores mayoritarios son los electrones, se les clasifica como un semiconductor extrínseco de tipo "n" (exceso de portadores negativos). Esto en el modelo de bandas se representa con un acercamiento del nivel de Fermi a la banda de conducción. Cuando se tiene una impurificación grande, como en muchos semiconductores comerciales tipo n, el nivel de Fermi está localizado muy cerca del nivel inferior de la banda de conducción.

A una impureza que tiende a capturar alguno de los electrones cercanos, originando el desplazamiento aparente de un hueco, se le llama *impureza aceptora*. De esta manera ahora son los huecos los portadores mayoritarios, por lo que se denomina al semiconductor como extrínseco tipo "p" (positivo). Aquí el nivel de Fermi es menor, situándose ligeramente por arriba del nivel superior de esta banda si la impurificación es de gran magnitud. (5)

Fotoefectos

Una de las técnicas más importantes para el estudio de electrodos semiconductores es, precisamente, su estudio bajo iluminación. Los semiconductores son sensibles a la radiación electromagnética:

infrarrojo, visible, y ultravioleta del espectro (con longitudes de onda λ entre 10^{-7} y 10^{-9} cm). La interacción de la luz con un semiconductor consiste en la ruptura de un enlace y en la transferencia de la energía de un fotón a un electrón.

La absorción de un fotón por un átomo o molécula, manda a un electrón de su nivel de energía hacia un nivel de mayor energía. La longitud de onda de la luz causa que ésta transmisión sea de una energía igual o mayor que la requerida para atravesar la banda prohibida. El resultado es un par electrón-hueco. (12)

La energía del fotón se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\xi = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Donde ξ es la energía del fotón; h , la constante de Planck (6.625×10^{-27} erg seg); ν , la frecuencia en seg^{-1} ; c , la velocidad de la luz (3.0×10^{10} cm/s); y λ , la longitud de onda en cm.

Los efectos asociados a éste fenómeno son :

- 1) Efecto Becquerel, que contribuye a la *Fotoconductividad*. La fotoconductividad es un aumento en la conductividad del semiconductor cuando se encuentra bajo iluminación.
- 2) Efecto Fotovoltaico, que se presenta en una unión metal-semiconductor o en una unión de semiconductores de tipo n con uno tipo p (unión p-n) y da lugar a una fem bajo condiciones de iluminación.

3) La Recombinación, que es un retorno del semiconductor a su estado de equilibrio. Un electrón puede recombinarse con un hueco en un centro de recombinación. Dichos centros de recombinación consisten en una impureza, una vacante, o en general, una imperfección cristalina, representado por un nivel de energía dentro de una banda prohibida.

Cuando la iluminación es constante, se concentran los portadores de carga, que se recombinan parcial y continuamente, logrando un nuevo estado de equilibrio. En este estado se puede apreciar el aumento de la conductividad. (13)

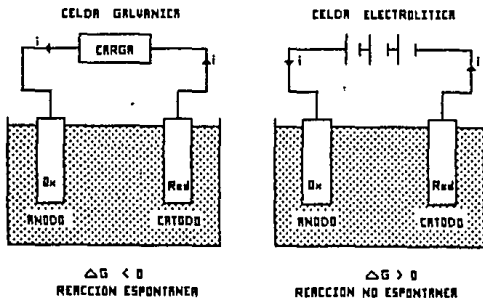
Fundamentos de Electroquímica

La electroquímica se basa en la interconversión de la energía eléctrica en energía química. Para hablar sobre electroquímica hay primero que establecer lo que es una celda electroquímica.

Una celda electroquímica común está constituida básicamente por dos piezas metálicas, llamadas *electrodos*, y una solución que contiene iones, denominada *electrolito*. Los electrolitos pueden ser líquidos, sólidos, o en forma de pasta. Una sal fundida puede utilizarse como electrolito.

Las celdas galvánicas y las celdas electrolíticas se diferencian en lo siguiente: en la celda galvánica ocurre una reacción espontánea. Consecuentemente la ΔG de la reacción es negativa y la celda entrega energía al exterior. Es el caso de una pila o de un acumulador descargándose. Una celda electrolítica es una celda donde ocurre una reacción no espontánea; el ΔG de la reacción es positivo y la celda recibe energía del exterior. (fig. 3.5). Actualmente existe una

discusión acerca de los signos, positivo o negativo, que deben asignarse a los electrolitos. Esto se debe a diferentes puntos de vista respecto a la diferencia entre electrodo y terminal. Todos los autores consideran que la mejor definición es la de que en el cátodo ocurre la reducción y en el ánodo la oxidación.



(25)

Fig. 3.5

El aspecto fundamental en un sistema electroquímico, es la transferencia de carga eléctrica entre materiales con diferentes características; por un lado los electrodos, donde los portadores de carga son únicamente los electrones (conducción electrónica) y, por otro lado, el electrolito, donde la conducción se establece a base de iones positivos o cationes y de iones negativos o aniones (conducción iónica). Las reacciones químicas que ocurren en la interfase (fronteras entre regiones homogéneas llamadas fases)

electrodo/electrolito, generan el flujo de la corriente eléctrica que proporciona la celda.

Las reacciones de electrodo sólo pueden ocurrir entre el electrodo y la solución del electrolito. Un punto importante es que el electrodo solo puede ser sensibilizado por la parte de la solución que está en contacto inmediato con él. Ninguna especie puede sufrir una transformación si no se encuentra en la interfase, aunque exista en alguna otra parte de la celda. Ya que el movimiento Browniano normal de las moléculas tiende a homogeneizar la solución, existe una difusión neta de las moléculas a la zona de transformación (electrodo), desde las zonas más remotas. Si existe agitación, entonces la zona de transformación llega a un límite, porque la agitación conserva homogeneizada la solución dentro de ese límite. El producto se va acumulando en las cercanías y se difunde gradualmente hacia la superficie.

La parte de la solución cercana al electrodo, donde la concentración se ve afectada por la reacción de electrodo, se llama *capa de difusión*. Esta es grande a escala molecular (10^4 - 10^7 Å), pero bastante pequeña para las dimensiones de la celda (10^{-4} - 10^{-5} cm). El *seno de la solución* es aquella parte de la solución, lejana al electrodo, donde la composición es uniforme (fig. 3.6)

La distribución de los electrones móviles en la parte del electrodo en contacto con la solución, difiere de la distribución encontrada en el interior del metal, y la parte de la solución muy cercana al electrodo, difiere en estructura a las características de las zonas más remotas. Toda esta estructura es llamada *Doble Capa* (fig. 3.7)

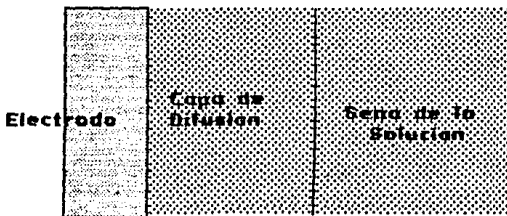


Fig. 3.6

Doble Capa Electroquímica, modelo de Bockris, Davanathan y Muller

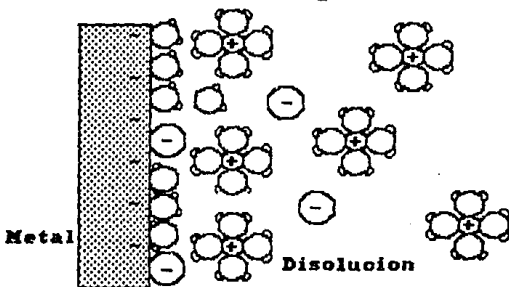


Fig. 3.7

Las diferencias en cantidad de las cargas positivas y negativas entre las fases, son muy pequeñas comparadas con el número total de cargas positivas y negativas presentes, por lo que es correcto pensar en la electroneutralidad del sistema.

Todas las fases conductoras, como los metales y electrolitos, tienden a empujar el exceso de carga hacia sus fronteras más externas, por lo que la doble capa entre el electrodo y la solución contendrá este exceso de cargas. Si el electrodo está cargado positivamente, entonces del lado de la solución encontraremos un número igual de iones negativos en la región interfacial. Existen varios modelos que explican la doble capa interfacial. Entre estos modelos encontramos el de Helmholtz, el de Gouy-Chapman y el de Stern.

(28)

Doble Capa Electroquímica

(a) El modelo de Helmholtz para la doble capa, supone que la interfase se comporta como un condensador de placas paralelas, de capacidad específica constante. Sin embargo, esta teoría solo es aceptable como primera aproximación y para potenciales alejados del potencial de carga cero.

b) El modelo de Gouy-Chapman supone que: 1) los iones se comportan como cargas puntuales; 2) el potencial eléctrico $E(x)$, a una distancia x de la superficie del metal, está relacionado con la densidad de carga $\rho_{(x)}$ por la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho_{(x)}$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica; y 3) la densidad de carga se

distribuye de acuerdo a la ley de Boltzman:

$$\rho_{(x)} = \sum \rho_{O_i} \exp(-Z_i e E(x) / kT)$$

Donde $\rho_{O_i} = Z_i e n_{O_i}$; donde n_{O_i} es la concentración de la especie i en el seno de la solución, expresada en moléculas $\times \text{cm}^{-3}$; Z_i la valencia y e la carga del electrón; k la constante de Boltzman y T la temperatura.

c) El modelo de Stern. Capa difusa y capa compacta.

El supuesto de que los iones son puntuales y que pueden acercarse tanto como se quiera a la superficie del metal, no es real. Por otro lado, los cationes están fuertemente hidratados, por lo que las variaciones de radio iónicos no afectan mayormente a los radios del ión hidratado. Esto no ocurre con los aniones que se encuentran poco hidratados y que, además, tienen una mayor polarizabilidad que les permite interaccionar más fuertemente con la superficie del electrodo. Por lo general, los cationes no presentan adsorción específica, porque la energía que ganan al adsorberse específicamente no alcanza a compensar la energía necesaria para extraerles su agua de hidratación, y la que precisan para desplazar el agua que se encuentra adsorbida sobre la superficie del electrodo.

Stern propuso dividir el potencial total electrodo-solución en dos contribuciones, por lo que la capacidad total se obtiene como la suma de dos capacidades en serie:

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_{M-2}} + \frac{1}{C_d}$$

Donde C_{M-2} es la capacidad de un condensador con el disolvente como dieléctrico, y C_d la de la capa difusa. C_{M-2} debe ser

independiente de la concentración, pero dependiente de la carga sobre el electrodo (fig. 3.8) (14)

Doble Capa Electroquímica Modelo de Stern

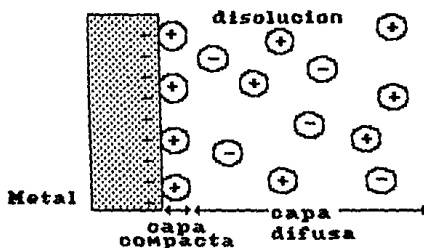


Fig. 3.8

Control de Potencial

El exceso de cargas en el electrodo se puede cambiar según se desee mediante una fuente electromotriz, que es justamente una bomba de electrones. Esta fuente obliga a los electrones a salir o a entrar a la interfase, hasta el momento en que la repulsión de cargas remanentes le permitan remover o añadir más electrones. El electrodo puede acarrear cargas positivas o negativas continuamente, en esto se basa el control de potencial. Los electrones pueden entrar o salir del electrodo, esto es, la corriente puede ser catódica o anódica. Con un exceso grande de cargas negativas, el potencial es muy negativo y la

energía de los electrones es alta en el electrodo. De ésta manera, un exceso de cargas positivas implica un potencial positivo y una energía del electrón baja.

Cambiando el voltaje de la fuente de poder, el exceso de energía, el potencial, y la energía del electrón pueden ser cambiados continuamente en una amplia proporción. Con ésta idea en mente se puede entender con facilidad la oxidación y la reducción. (28)

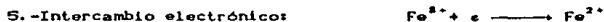
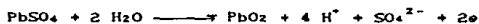
Procesos de Electrodo

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, y la otra un conductor iónico, disolución, se denominan *procesos de electrodo*, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan dicha transferencia.

Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden:



4.-Transformaciones de sólidos:



6.-O reacciones de intercambio protónico:



Cuando en el proceso se intercambia carga positiva al electrodo, hablamos de un proceso *catódico* o de *reducción*, mientras que se trata de un proceso *anódico* o de *oxidación* cuando se transfiere carga

negativa al electrodo.

La interfase metal-disolución, se caracteriza por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga, responsable de la estructura de la doble capa electroquímica. La reacción que se produce en esta interfase se llama *reacción de electrodo*, y puede agrupar varias etapas, entre las cuales tenemos la *etapa de transferencia de carga*, en donde la carga pasa de una fase a otra.

En las reacciones de electrodo, la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se puede considerar directa, por lo que el proceso de transferencia de carga tiene lugar junto a la superficie del electrodo, que según el caso, puede ser considerado químicamente inerte.

En las reacciones de electrodo, se desarrolla por lo menos un paso heterogéneo de transferencia de carga, pero también podemos observar reacciones heterogéneas múltiples o apareadas de otro tipo, como:

- 1) Transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo;
- 2) adsorción de las mismas en el electrodo;
- 3) transferencia de carga;
- 4) desorción de los productos de la reacción de electrodo;
- 5) difusión de dichos productos hacia el seno de la solución;
- 6) reacciones químicas secundarias, y;
- 7) formación de nuevas fases.

En un proceso determinado no siempre se dan necesariamente todas estas etapas, o no ocurren en el orden descrito. Todos estos procesos químicos son eventos cinéticos y proceden de acuerdo a constantes de velocidad. (15)

El transporte de masa es muy importante dentro del mecanismo total, a pesar de que no sea un proceso químico. El transporte de masa ocurre por difusión (gradiente de concentraciones); por convección (flujo del seno de la solución por agitación); y por migración (movimiento de iones a lo largo del campo eléctrico). (28)

Parámetros Relacionados con la Velocidad de Reacción.

La corriente implicada en una reacción electrodo, se llama corriente *farádica*, para diferenciarla de la corriente *no farádica*, correspondiente a la carga o descarga de la doble capa electroquímica.

La velocidad de una reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactiva transformada por unidad de tiempo. De acuerdo a las leyes de Faraday, se puede decir:

$$\text{velocidad} = \frac{I}{n F}$$

Donde I es la corriente; F es la constante de Faraday (96,407 C mol); y n es el número de cargas intercambiadas.

Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal disolución, su velocidad depende del área de dicha interfase, por lo que se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la *densidad de corriente*, j , esto es, la corriente por unidad de área aparente de la superficie de electrodo.

La velocidad también depende del potencial aplicado al electrodo, puesto que el paso real de la corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio. A éste fenómeno se le denomina *polarización del electrodo*.

Cuando el electrodo no sufre cambios de potencial con el paso de la corriente (resistencia \approx cero), se habla de un electrodo no polarizable. Y en el caso contrario, cuando un aumento de potencial aplicado no origina paso de la corriente apreciable (resistencia muy grande), hablamos de un electrodo polarizable.

El potencial de electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente, por lo que en ausencia de corriente, toman los valores de potencial de equilibrio y cero, respectivamente. Como medida de la polarización se define un parámetro llamado *sobretensión* o *sobrepotencial*, que viene dado por la ecuación:

$$\eta = E - E_e$$

Donde η es la sobretensión; E es el potencial del electrodo a una corriente determinada; y E_e , que es el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio.

El sobrepotencial corresponde entonces, a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. Dicho sobrepotencial aparece como consecuencia de la polarización, y es debido a la baja velocidad de algunas etapas de la reacción de electrodo, que determinan la velocidad del proceso global, y el potencial se aparta de su valor de equilibrio.

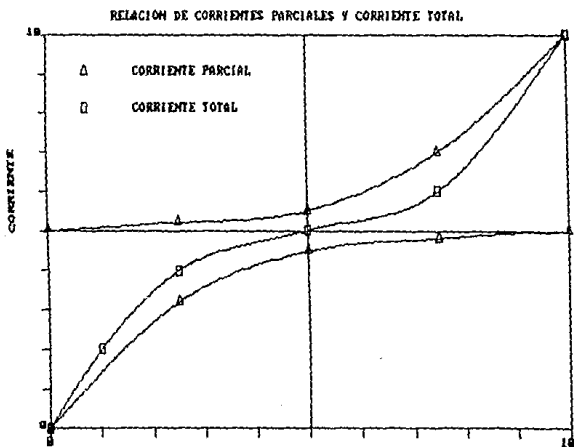
El sobrepotencial se clasifica de acuerdo a la naturaleza de la etapa de reacción de electrodo que determine la velocidad del proceso. Entonces tenemos el sobrepotencial por:

- | | |
|----------------------------|-------------------|
| 1) transferencia de carga; | 2) difusión; |
| 3) reacción; | 4) concentración; |
| 5) cristalización, y; | 6) resistencia. |

Los conceptos anteriores nos sirven para introducir la ecuación de Butler-Völmer, la cual es fundamental en la cinética electroquímica, ya que representa la relación entre la velocidad de un proceso y el sobrepotencial aplicado a una reacción controlada únicamente por transferencia de carga. Esta ecuación encierra la contribución de cada corriente parcial, anódica y catódica, a la corriente total:

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{-\beta n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1-\beta) n F \eta}{RT} \right) \right]$$

Donde j es la densidad de corriente total; j_0 es la densidad de corriente de intercambio; β es el factor de simetría; n , el número de electrones involucrados en la reacción; F , la constante de Faraday; y η , el sobrepotencial a la transferencia de carga (fig. 3.9) (15)



Electroquímica de Semiconductores

Todos los fenómenos asociados con sistemas fotoelectroquímicos se basan en la formación de la unión semiconductor-electrolito. Esta unión se caracteriza por la formación de una doble capa eléctrica que genera un campo eléctrico en la región de carga espacial denominada barrera de potencial de Schottky. Esta barrera se representa mediante un modelo de doblamiento de bandas. Al igual que en las uniones p-n, esta barrera permite el flujo de carga en un sentido, pero lo impide en el otro.

Para los semiconductores, el potencial electroquímico de los electrones está dado por el nivel de Fermi; para los electrolitos líquidos, este potencial se determina mediante el potencial redox del par redox presente en el electrolito, este potencial redox también se identifica con el nivel de Fermi en el electrolito.

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

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. En un semiconductor tipo n los portadores mayoritarios son los electrones, mientras que en un semiconductor tipo p lo son los huecos.

b) Formación de una región de empobrecimiento.- la concentración de portadores mayoritarios disminuye en la región de carga espacial.

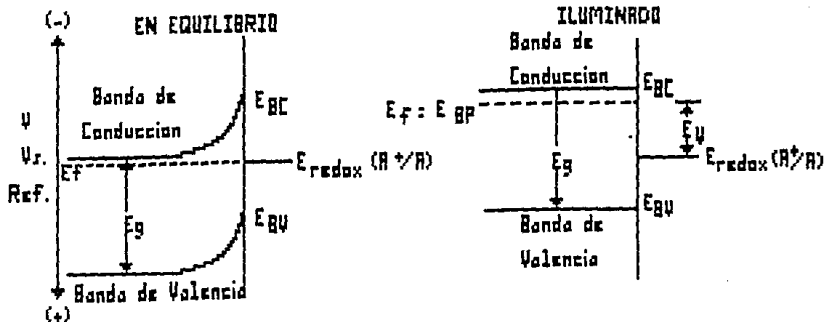
c) Formación de una capa de inversión.- los portadores minoritarios se acumulan en la zona de carga espacial, volviéndose mayoritarios e invirtiendo las características del material.

Si el nivel inicial de Fermi para un semiconductor de tipo n se encuentra por encima del nivel de Fermi del electrolito (o cualesquier segunda fase), se equilibran ambos niveles mediante la transferencia de electrones del semiconductor al electrolito. Esto produce una región de carga espacial negativa en el semiconductor que dobla las fronteras de las bandas de conducción y de valencia, estableciendo una barrera de potencial contra una transferencia de electrones posterior al electrolito. Si a este material se le aplica un potencial negativo, puede suministrar electrones a especies oxidadas para reducir las, y por lo tanto, actuará como cátodo; pero si se le aplica un potencial positivo, la barrera de potencial impide el flujo de carga, por lo que no podrá utilizarse como ánodo.

La situación inversa, pero análoga, ocurre con los semiconductores tipo p, si encontramos el nivel inicial de Fermi por debajo del nivel de Fermi del electrolito. Una región de carga espacial negativa se forma en el semiconductor, con el consecuente doblamiento de las bandas de valencia y de conducción, para producir una barrera de conducción contra subsiguientes transferencias de cargas positivas (huecos) al electrolito (fig. 3.10) (30)

De acuerdo a lo anterior, si tenemos un electrodo semiconductor en una celda electroquímica, observaremos un proceso de rectificación semejante al de las uniones p-n. Si el semiconductor es del tipo n, los procesos de reducción se favorecerán, mientras que los de oxidación se obstaculizarán. Si el semiconductor es de tipo p, se facilitarán las reacciones de oxidación, pero las de reducción se dificultarán. (5)

SEMICONDUCTOR TIPO N



SEMICONDUCTOR TIPO P

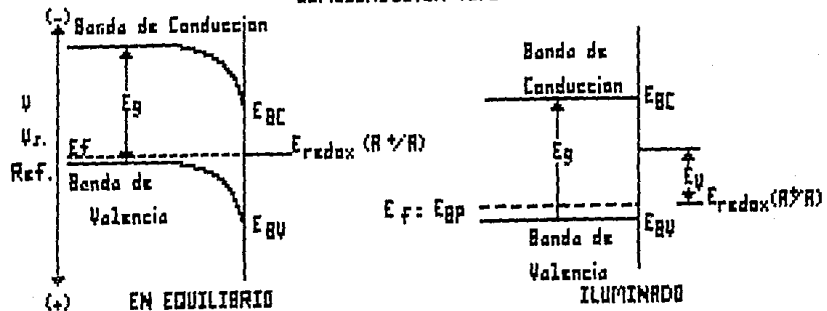


Fig. 3.10

Fotoelectroquímica de Semiconductores

En la fotoelectroquímica experimental, la irradiación de un electrodo semiconductor con luz que es absorbida por el material del electrodo causa la producción de una corriente, la *fotocorriente*. La producción de dicha fotocorriente puede representar una conversión de energía luminosa en energía eléctrica y química. La dependencia del material con la longitud de onda, el potencial de electrodo, y la composición de la solución, provee información acerca del fotoproceso, su energía y su cinética. Las fotocorrientes en el electrodo también pueden provenir a partir de un proceso fotolítico que se produzca en la solución cerca de la superficie del electrodo. Los estudios de fotoelectroquímica son efectuados frecuentemente para obtener un mejor entendimiento de la interfase electrodo-electrolito.

Cuando se ilumina la interfase electrodo-electrolito, se absorben los fotones que tienen una energía mayor a la de la banda prohibida del semiconductor, creando de esta manera un par electrón-hueco en el semiconductor. Estos pares se separan bajo la influencia del campo eléctrico presente en esta región si los acarreadores minoritarios pueden difundirse hacia esta barrera de Schottky antes de que se efectúe la recombinación con los acarreadores mayoritarios.

Bajo iluminación, el potencial del semiconductor es conducido al *potencial de banda plana*, que es el potencial donde el nivel de energía de las bandas es constante del seno de la solución a la superficie (es el potencial donde no existe campo en el semiconductor). Entonces el potencial donde comienza la fotocorriente

se toma como el potencial de banda plana.

En condiciones de circuito abierto entre el electrodo semiconductor iluminado y el contraelectrodo metálico, el fotovoltaje producido entre ambos es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor y el potencial redox en el electrolito. A circuito cerrado, el nivel de Fermi en el sistema es igualado y no existe fotovoltaje entre los dos electrodos, sin embargo existe un flujo de carga neto. Los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor son barridos hacia la superficie, donde son inyectados al electrolito para efectuar una reacción redox. En los semiconductores tipo n, los huecos minoritarios son inyectados para producir una reacción de oxidación anódica, por lo que funciona como *fotoanodo*:

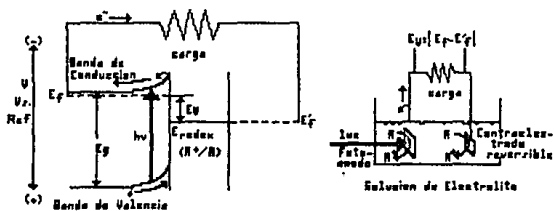


A diferencia de su comportamiento en condiciones de oscuridad, en las que actúa como cátodo; mientras que en los semiconductores tipo p, los electrones minoritarios son inyectados para producir una reacción de reducción catódica, por lo que funciona como *fotocátodo*:

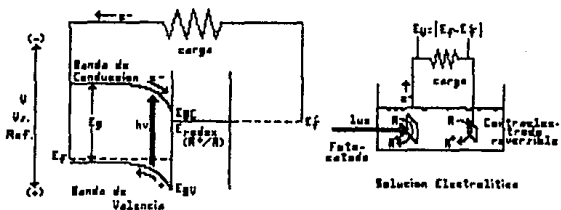


Al revés que en condiciones de oscuridad, en las que trabaja como ánodo. Los portadores mayoritarios fotogenerados en ambos casos son barridos hacia el seno del semiconductor, donde abandonan el semiconductor mediante un contacto óhmico, para dirigirse por el circuito externo hacia el contraelectrodo, en donde efectúan una reacción redox inversa a la que se llevó a cabo en el electrodo semiconductor (fig. 3.11)

CELDS DE ENERGIA, CIRCUITOS, Y REACCIONES REDOX PARA CELDS DE "UNION LIQUIDA", TIPO N (ARRIEN) Y TIPO P (ARRJD), PARA LA CONVERSION DE LUZ EN ELECTRICIDAD.



SEMICONDUCTOR TIPO N/LIQUIDO/CONTRELECTRODO



SEMICONDUCTOR TIPO P/LIQUIDO/CONTRELECTRODO

Fig. 3.11

Existen dos tipos diferentes de celdas electroquímicas, dependiendo de la naturaleza del electrolito. Si el electrolito contiene sólo un par redox, entonces la reacción de oxidación en el ánodo, sólo es revertida en el cátodo y no ocurre ningún cambio químico en el electrolito. En éste caso, la celda se comporta como una celda electroquímica fotovoltaica, y la energía luminosa incidente se convierte en energía eléctrica de la fotocorriente y el fotovoltaje externos. Estas celdas son llamadas autorregeneradas, y por su clara semejanza con una celda fotovoltaica tradicional, son conocidas como *fotovoltaicas de unión líquida*. El término "unión líquida" se utiliza para referirnos a la presencia de la interfase electrolito-electrolito, que distingue a los sistemas fotoelectroquímicos de los sistemas de estado sólido.

Si el electrolito contiene dos pares redox efectivos, entonces las reacciones de oxidación y de reducción en el ánodo y en el cátodo son diferentes. Esto nos conduce a un cambio químico en el electrolito, y la celda se comporta como una celda fotoelectrolítica. Para un semiconductor tipo n las reacciones químicas generadas son:

a) Si la especie D en solución tiene un nivel de energía mayor al del hueco fotogenerado en la superficie. Aquí, la energía luminosa incidente se convierte en la energía química característica de una reacción de óxido-reducción generada en el electrolito. La energía queda entonces contenida como energía química en las sustancias producidas. Si la energía proporcionada al sistema es de origen solar tenemos que:

SUSTANCIAS DE BAJO CONTENIDO ENERGETICO (REACTIVOS)

+

ENERGIA SOLAR



SUSTANCIAS DE ALTO CONTENIDO ENERGETICO

(27), (5), (31)

Estabilidad del Electrodo Semiconductor

Uno de los principales problemas que se presentan en los electrodos semiconductores es su tendencia a la corrosión. Los huecos y electrones fotogenerados en estos electrodos se caracterizan por lo general, por potenciales sumamente oxidantes y reductores respectivamente. En vez de que estas especies sean inyectadas a la solución para que se efectúen las reacciones de oxido-reducción correspondientes, estos huecos o electrones pueden oxidar o reducir al semiconductor en si y causar descomposición. Esto nos lleva al problema de inoperabilidad o cortos tiempos de vida.

Gerischer(32), Bard y Wrighton(33), presentaron un modelo de estabilidad del electrodo. En éste se calcula el potencial redox de la reacción de descomposición de oxidación y el de la reducción, y se ponen en un diagrama de niveles de energía. Las posiciones relativas de las reacciones de descomposición se comparan con las posiciones de las reacciones redox que se desean en el electrolito y con aquellas de las fronteras de las bandas de conducción y de valencia del

semiconductor. Se asegura la estabilidad termodinámica del electrodo si el potencial redox de las descomposiciones oxidativa y reductiva del semiconductor, quedan por debajo de la banda de conducción, esto es, tienen un valor más positivo en la escala del electrodo estándar de calomel.

Generalmente, uno de los dos potenciales redox de las reacciones de descomposición quedan dentro de la banda prohibida. Entonces, la estabilidad del electrodo depende en la competencia de las posibles reacciones de descomposición termodinámicas, y las reacciones redox termodinámicamente posibles en el electrolito. Esta competencia está gobernada por las cinéticas relativas de los posibles tipos de reacción.

Parece que las reacciones redox más termodinámicamente posibles, son también las más favorecidas cinéticamente. El origen de este efecto se ha atribuido a la existencia de estados superficiales en la banda prohibida del semiconductor. Estos estados superficiales permiten que los huecos minoritarios fotogenerados en electrodos tipo n se establezcan en niveles redox mayores, donde puede ocurrir una transferencia de huecos eficiente e isoenergéticamente. El proceso inverso ocurre en los electrodos tipo p. Este proceso se ha usado para estabilizar a los electrodos semiconductores mediante el establecimiento de un par redox en el electrolito con un potencial redox más negativo que el potencial de descomposición oxidativa, o más positiva que el potencial de descomposición reductivo, de tal manera que ésta reacción redox en el electrolito ocurra preferentemente. Sin

embargo, esta técnica sólo puede ser utilizada en celdas electroquímicas fotovoltaicas.

Para poder estudiar las posibles reacciones entre un electrodo semiconductor y un electrolito, debemos unificar el marco de referencia. Dentro de la física del estado sólido, el cero de potencial se asigna para el electrón libre en el vacío. En electroquímica, el cero de potencial corresponde al par H^+/H_2 . Para relacionar estas dos escalas, se utiliza la siguiente regla:

$$\text{potencial en escala absoluta} = - \left[\text{Potencial en escala convencional} + 4.5 \text{ v} \right]$$

(30), (5), (36)

CAPITULO 4

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y TÉCNICAS EMPLEADAS

Sinterizado

La metalurgia de polvos o fabricación de materiales metálicos, tanto a partir de metales unitarios como de mezclas de componentes no aleables, ofrece la posibilidad de obtener materiales de propiedades por completo prefijadas. En la formación de aleaciones no puede modificarse a conveniencia, añadiendo un componente, una propiedad del material sin cambiar al mismo tiempo todas las demás. Es posible ampliar considerablemente los límites impuestos en este campo mediante mezclas sólidas, en las que los componentes están sinterizados, no aleados. Esto es lo que se hace en la fabricación de metales y óxidos metálicos sinterizados.

Calentando una mezcla de polvos, que puede estar previamente prensada, hasta la temperatura de sinterización, siempre inferior a la de fusión, tiene lugar una conglomeración seguida de una recristalización de granos, dando como resultado un material compacto y de resistencia suficiente en las caras de los granos que se tocaban en un principio. Mediante un prensado apropiado se consigue también la sinterización en frío, con lo que se evita la fusión completa y, partiendo de polvos, se consiguen materiales de buena resistencia. Usualmente este proceso va acompañado de un incremento en la conductividad, resistencia mecánica, ductibilidad y densidad.

La forma en que se realiza la sinterización puede ser por flujo viscoso, evaporación y condensación, o difusión.

Este proceso 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.

La preparación para el sinterizado consiste en el prensado y consolidación del polvo con el fin de colocar 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 del tamaño, forma del cuerpo y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se acerca a un punto en 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 recristalización. Generalmente la distancia promedio de la migración es similar al tamaño de partícula. (16)

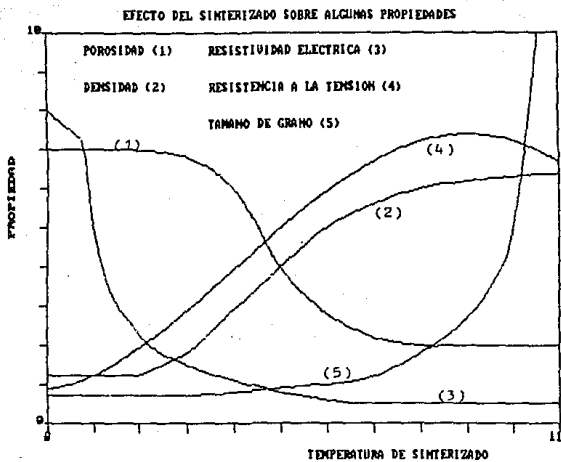


Fig 4.1

Caracterización por Rayos X

Esta técnica de difracción de Rayos X es muy utilizada para el análisis estructural de polvos cristalinos.

Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de tres formas:

1) Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía.

2) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con objeto de generar un haz secundario de rayos X fluorescentes, y

3) Por el empleo de una fuente radioactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie, éste fenómeno se conoce como *difracción de Rayos X*. La fracción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal, es una difracción del haz muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Los requisitos para la difracción son:

1) El espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y

2) Los centros de dispersión deben estar distribuidos en una forma muy regular.

De acuerdo a los experimentos de Bragg, un ángulo estrecho

que incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ será difractado de acuerdo a la ecuación :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

De donde λ es la longitud de onda del haz; n es un entero; d es la distancia interplanar del cristal. Debemos observar que los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\sin \theta = n \lambda / 2 d$$

en todos los demás ángulos existe interferencia destructiva.

Medición de la Difracción.

Para estudios de difracción analíticos, la muestra se reduce a un polvo homogéneo muy fino, de tal manera que el enorme número de pequeños cristales se orienta en todas las direcciones posibles; así cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número importante de partículas puede esperarse que se oriente de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamento interplanar. (fig. 4.2)

Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o en celofán. Puede mezclarse una muestra con un aglutinador no cristalino apropiado y moldearse de forma correcta.

El registro de la difracción de rayos X puede hacerse de varias formas: registro fotográfico y registro electrónico. En el registro fotográfico se utiliza una película dispuesta dentro de una cámara de polvo. El registrador electrónico proporciona un registro que relaciona el ángulo del goniómetro donde se coloca la muestra con la

intensidad relativa correspondiente al plano.

La identificación de una especie por un patrón de difracción de rayos del polvo se basa en la posición de las líneas, en términos de θ ó de 2θ , y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción de 2θ se determina por el espaciamiento entre un conjunto particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia d se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y la clase de centros de reflexión atómica que existen cada conjunto de planos.

La identificación de los cristales es empírica . La American Society for Testing Materials (ASTM) publican tarjetas para archivo que contienen espaciamientos de intensidades de líneas relativas para compuestos puros; se han compilado datos de casi 10 000 materiales cristalinos. (18)

Difracción de Rayos X por un Cristal

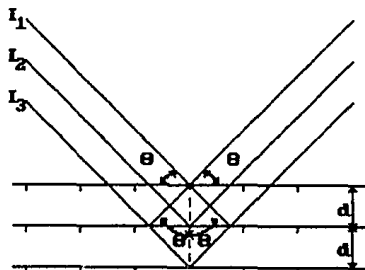


Fig. 4.2

Métodos Electródicos Experimentales

Un sistema electródico consta de dos electrodos, el de trabajo y el auxiliar o contraelectrodo, en una celda que contiene un electrolito, conectados al circuito exterior de polarización. A altas densidades de corriente tenemos que recurrir a un tercer electrodo, el de referencia. Este se encuentra generalmente en un compartimiento separado y conectado a la celda por un puente salino, debe tener un potencial estable y reproducible, y no debe pasar corriente a través de él durante el experimento para que su potencial permanezca constante.

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, entre los que se encuentran los métodos potencioestáticos, galvanostáticos y galvanostáticos indirectos; y no estacionarios, como la cronoamperometría de impulso sencillo y doble, cronoamperometría cíclica, voltametría y voltametría cíclica. (15)

Estos métodos consisten en:

- Desplazar el potencial de electrodo de su valor reversible.
- Pasar una corriente neta de carga.
- Cambiar la concentración de las especies involucradas en el proceso electródico.
- Cambiar las áreas.
- Cambiar la presión y la temperatura.

- Excitar ópticamente los estados electrónicos y
- Perturbar la distribución isotrópica entre reactivos y productos. (37)

Mediciones Electroanalíticas

Existen tres principales tipos de experimentos electroquímicos y tres clases de control o medición para aplicarlos. Estos experimentos son: potenciométricos, galvanostáticos y potencioestáticos.

a) Potenciometría: mide el voltaje de la celda. Este dispositivo de control nos asegura que no se extrae de la celda ninguna cantidad significativa de corriente. Encontramos dos instrumentos alternativos de medición:

- El potenciómetro.- que utiliza un voltaje igual y opuesto para compensar el voltaje de la celda, y
- El seguidor de voltaje.- que simplemente reproduce el voltaje de la celda por medios electrónicos.

b) Mediciones galvanostáticas: Aquí se permite un flujo de corriente significativo, el cual se mantiene constante o se programa, mientras se mide el voltaje.

c) Mediciones potencioestáticas: Aquí es el potencial el que se mantiene constante o se programa, y lo que medimos es la corriente.

Los electrodos utilizados en este experimento son los siguientes:

- Electrodo de trabajo (que es el único sensor químico del sistema).
- Contraelectrodo, y
- Electrodo de referencia. (19)

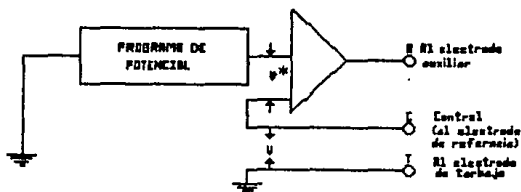
Control Automático de Potencial

El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electroquímico consiste en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada, y un instrumento de medida para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica. Estos dispositivos se denominan en su conjunto *Potenciostato*, y consiste en un circuito electrónico con un amplificador operacional conectado de manera que la salida de la corriente depende de la diferencia de potencial aplicada entre sus dos entradas. El potencial programado entre la terminal del electrodo de trabajo y la terminal de control, es decir, el potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia, está conectado a la entrada del amplificador operacional, cuya salida alimenta al circuito que contiene los electrodos de trabajo y auxiliar con la corriente resultante. Si durante el ensayo, la diferencia de potencial V entre las terminales de trabajo y de control varía respecto al valor impuesto V^* , el dispositivo ajusta electrónicamente la corriente de salida hasta que $V^* - V = 0$, y se restituye la diferencia de potencial programada entre los electrodos de trabajo y de referencia (fig. 4.3).

El potencióstato controla automáticamente el voltaje real y lo mantiene en el valor deseado mediante el ajuste de la corriente, por lo que existe un límite mas allá del cual no puede funcionar, ya que la corriente está restringida por la capacidad del suministro de energía. A esto se le conoce como desplazamiento de la corriente, que puede ser, por ejemplo, de 1 ampere, por lo que si se requieren mayores corrientes, el sistema se saturaría. Podemos graficar la corriente como función del voltaje o del tiempo y obtener las correspondientes concentraciones analíticas.

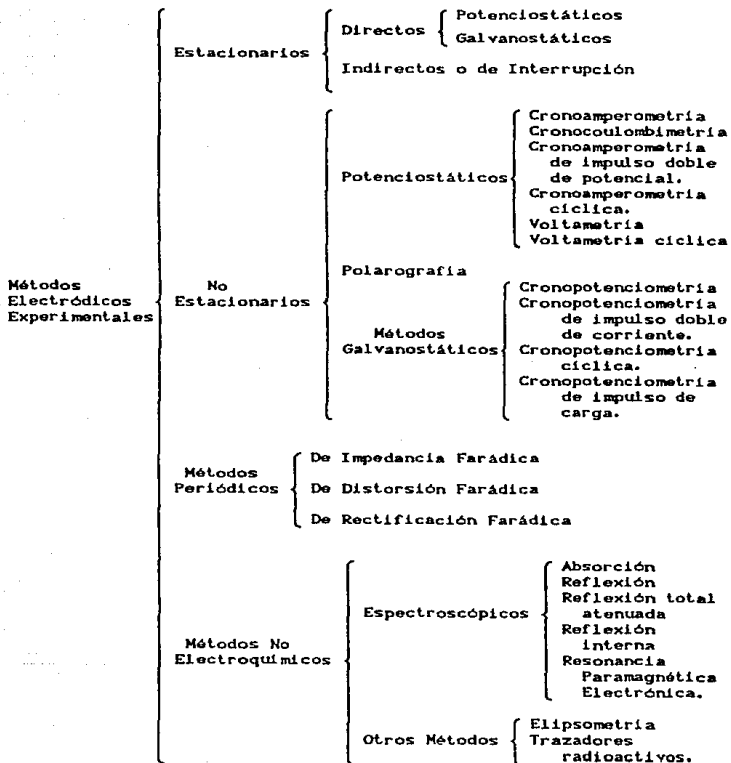
Al conectar las terminales de la celda al potencióstato, se impone al electrodo de trabajo un potencial determinado respecto al electrodo de referencia y se opera potencioestáticamente.

La corriente que pasa por el sistema se determina por medio de la caída de potencial a través de una resistencia conocida R intercalada en el circuito. También se puede medir automáticamente en función del potencial aplicado mediante un registrador X-Y. (5)



ESQUEMA Y DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE LAS DISTINTAS TERMINALES DE UN POTENCIOSTATO

Clasificación de Métodos Electroódicos Experimentales



(5)

Clasificación de Electroodos

Según su química básica los electroodos se clasifican como:

a) Electroodos de Clase I.- Un metal en equilibrio con una solución de sus iones. El potencial está dado por la ecuación de Nernst, si no existen especies que puedan interferir.

b) Si el electroodo es químicamente inerte, no tendrá potencial definido de tipo Clase I, sino que sigue reaccionando con el potencial redox de la solución, formando un Electroodo Redox, por ejemplo, un alambre de platino con una solución que contenga iones Fe^{3+}/Fe^{2+} .

c) Electroodo de Clase II.- Metal en equilibrio con una sal poco soluble del mismo elemento, por ejemplo, el electroodo de calomel y el de $Ag/AgCl$.

d) Electroodos de Membrana.- El potencial se desarrolla a través de una membrana que separa una solución interna de la solución que interesa, por ejemplo el electroodo de vidrio y otros electroodos de ion selectivo.

A los electroodos de ión selectivo también podemos clasificarlos de acuerdo a su modo de operación en primarios, que son los que responden directamente a las especies en estudio; y sensibilizados, que son los que responden a algunas otras especies, no necesariamente iónicas, mediante la intervención de un sensibilizador, por ejemplo, una enzima. (14)

e) Electroodos Semiconductores, que en este caso son utilizados dentro de celdas fotoelectroquímicas, para convertir la energía luminosa en energía eléctrica y energía química.

Voltametría Cíclica

De los conceptos anteriores podemos ahora hacer la descripción de una técnica de electromicroanálisis, por medio de la cual se observarán las propiedades y la eficiencia de los electrodos semiconductores sinterizados utilizados en el presente trabajo.

La voltametría cíclica, es una técnica electroanalítica para el estudio de especies electroactivas, y en este caso específico provee información de las reacciones implicadas en el electrodo. (10)

Esta técnica consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual está inmerso en una solución sin agitación, midiendo la corriente que se produce como función de dicho potencial. El potencial del electrodo de trabajo se controla contra un electrodo de referencia, tal como calomel o de $Ag/AgCl$.

El potencial controlado que se aplica a los dos electrodos se considera la señal de excitación. Esta señal es un barrido lineal de potencial con una forma de onda triangular, que barre el potencial del electrodo entre dos valores (fig 4.4), los cuales, al igual que la velocidad de barrido, pueden ser modificados según se necesite en el experimento.



**Barrido lineal de potencial
entre dos valores**

Fig. 4.4

La corriente que se mide puede ser considerada la señal de respuesta a la señal de excitación de potencial.

El voltamograma resultante es una representación gráfica de la corriente (eje vertical), contra el potencial (eje horizontal), y ya que el potencial varía linealmente con el tiempo, se puede también pensar en el eje horizontal como el eje del tiempo.

La corriente depende del movimiento del material electroactivo a la superficie del electrodo y, de la reacción de transferencia de electrones. Ya que el experimento se efectúa en un electrodo estacionario en una solución sin agitación, el principal medio de desplazamiento de los reactantes a la superficie es la difusión, aunque la migración también es un medio de desplazamiento importante, ésta se elimina mediante la adición de electrolito soporte.

Esta forma de transporte de masa, relativamente lenta, no puede mantener un perfil de concentración de estado estacionario cerca de la región del electrodo, por lo tanto, la distancia que las moléculas reactantes deben viajar se incrementa, y el transporte de masa disminuye. Esta dependencia en el transporte de masa, y el hecho de que es posible un proceso inverso de transferencia de electrones, previene que la corriente se incremente exponencialmente con el potencial. De esta manera la corriente alcanza un máximo y, debido a que el gradiente de concentración disminuye, el transporte de masa también disminuye, haciendo que la corriente decaiga.

En este punto, se ha generado una significativa concentración de producto cerca del electrodo durante el barrido. Cuando se invierte el sentido del barrido, la misma forma reducida se oxida, o la oxidada se reduce, y se registra la corriente para el proceso inverso.

Se puede comprender mejor el problema empleando la ecuación de Nernst y los cambios de concentración que ocurren en la solución adyacente al electrodo durante la electrólisis:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[R]}{[O]} \right]_{x=0}$$

Donde E° es el potencial formal del par redox; R es la constante universal de los gases; T es la temperatura en Kelvin; F es la constante de Faraday; R es la forma reducida y O la oxidada.

Resumiendo: los parámetros importantes en la Voltametría Cíclica son el pico de corriente anódica (i_a), el pico de corriente catódica (i_c), el límite de potencial anódico (E_a) y el límite de potencial catódico (E_c) (Fig. 4.5). (39),(40)

VOLTAMPEROGRAMA PARA UN PAR REDOX COMPLETAMENTE REVERSIBLE

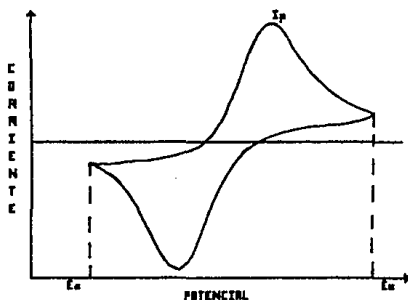


Fig. 4.5

A un par redox en el cual ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo se le llama *par electroquímicamente reversible*. El potencial formal de reducción

(E*) para un par reversible, se encuentra mediante la ecuación:

$$E^* = \frac{E_a + E_c}{2}$$

y el número de electrones transferidos en la reacción de electrodo se determina por la separación de los picos de potencial:

$$\Delta E_p = E_a - E_c \approx \frac{0.059}{n}$$

Muchos sistemas parecen reversibles si se efectúan con una velocidad de barrido lenta, pero a más altas escalas, el ΔE_p es mayor de $0.059/n$ volt, entonces concluimos que los sistemas son irreversibles. Por supuesto, uno puede continuar los ciclos entre los límites de potencial seleccionados y obtener picos sucesivos. Para un sistema reversible, los potenciales de pico en los distintos barridos serán iguales, tanto en el barrido en un sentido como en el opuesto. Por lo tanto, sólo se requieren dos barridos para probar la reversibilidad de un sistema.

Para un sistema reversible, el voltamograma tiene la misma forma en general, independientemente de cual de las formas del par redox se encuentre en un principio en la solución. Lo anterior no sucede con sistemas irreversibles, ya que las especies en solución pueden reaccionar con la especie que se genere durante el barrido de potencial, lo que cambia la forma del voltamograma (fig. 4.6).

Para una difusión lineal donde las especies en solución son reducidas u oxidadas a otras especies en solución se tiene que:

$$i_p = 2.887 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2}$$

donde: i_p = corriente pico (μA)

n = número de electrones involucrados en la oxidación o reducción.

A = área del electrodo (cm^2).

C = concentración de las especies electroactivas en la solución (mol/l).

D = coeficiente de difusión de las especies electroactivas en la solución (cm^2/s)

ν = velocidad de barrido (V/s). (38)

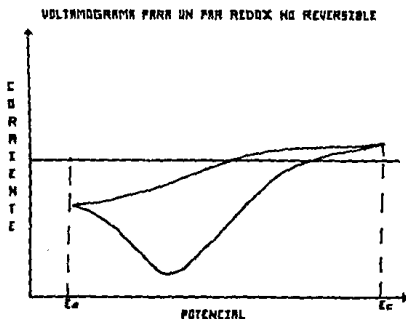


fig. 4.8

Descripción del Equipo.

a) Equipo utilizado en el estudio electroquímico.

- Un potenciostato-galvanostato PAR-123, acoplado a

- Un programador universal PAR-175, y

- Un registrador Omnigraphic, 100 Recorder, Houston Instruments.

Con el programador elegimos el potencial inicial, el límite superior e inferior, así como la dirección inicial de barrido. El

programa pasa al potencióstato, y de allí, a la celda de trabajo, que finalmente envía una señal al registrador. Esta es la operación básica de la voltametría cíclica, técnica electroquímica que utilizaremos para el estudio de los electrodos semiconductores.

Para el estudio en oscuro, se diseñó una cámara forrada con papel plástico fotográfico negro con entradas para la celda y una adaptación tubular para conectarse a la lámpara de iluminación, cuando ésta se requiera (Fig. 4.7)

Configuración del Equipo Experimental

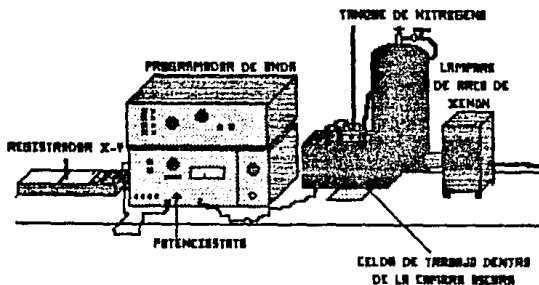


Fig. 4.7

b) Fuente de Iluminación.

La elección de una fuente luminosa apropiada es muy importante, pues de la longitud de onda incidente depende que ocurra o no la respuesta.

Puesto que la energía está relacionada con la longitud de onda λ ,

podemos calcular por encima de qué longitudes de onda se obtendrá la energía de banda prohibida mediante la ecuación:

$$E = h\nu \quad \text{=====} \quad \nu = c/\lambda$$

y conociendo E_g (Energía de banda prohibida o "bandgap")

$$E_g = hc/\lambda$$

y si sustituimos las constantes de Planck h , y de la luz c , obtenemos:

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{1240}{E_g \text{ (eV)}}$$

De la anterior ecuación obtenemos las longitudes de onda necesarias para provocar una respuesta en los electrodos utilizados:

ELECTRODO	E_g (eV)	λ (nm)
TiO ₂	3.0	413.3
Fe ₂ O ₃	2.2	563.5
FeTiO ₃	2.8	442.8

Tabla 4.1

(42)

A continuación se da una lista de fuentes luminosas y la menor longitud de onda que emite:

	λ emitida (nm)
Fuente de luz infrarroja	2000
Lámpara de cuarzo halógeno	450-500
Luz solar	290
Lámparas de arco de Xe y de Hg	290-280

Aún cuando sea necesario usar filtros para obtener luz monocromática, la luz solar (en un día brillante de verano) excede cualquier cosa que se pueda obtener razonablemente en el laboratorio. Sin embargo, el intervalo de longitud de onda es limitado, aún a mediados de verano, la luz solar raras veces se extiende por debajo de

los 290 nm, y el calor absorbido por el sistema debido a los rayos infrarrojos, puede producir efectos indeseables en la celda.

De la lista anterior, lo más aproximado a la luz solar es producido por las lámparas de arco de Xe. Estas lámparas operan a presiones muy altas y son fuentes que producen una luz muy fuerte y concentrada. Tienen dos electrodos que se encuentran muy cerca el uno del otro y están rodeadas de gas Xe. Para que enciendan, requieren de un voltaje muy alto para ionizar el gas. Se establece un arco que es mantenido por un flujo de corriente directa de bajo voltaje. La presión y su correspondiente alta densidad molecular conducen a altas cantidades de energía en un espacio reducido, y se produce una fuente luminosa extremadamente pequeña e intensa.

De acuerdo a lo que hemos señalado, la lámpara utilizada es una lámpara de Xe de 150 watts, modelo 6253, de la compañía ORIEL, que está alimentada por una fuente de poder universal de 75-2000 watts, modelo 8500, de ORIEL, conectada a un regulador marca Sola S.B. de 3 KV, que a su vez se conecta a una toma de 220 Volts.

Al usar éstas lámparas, hay que tomar en cuenta ciertas precauciones debido a los riesgos que presentan:

a) Explosión.- Operan a muy altas presiones y pueden causar una explosión, por lo que se deben operar bajo una cubierta protectora. Cuando se enfrían tienen una presión interna mayor a la atmosférica, por lo que para su transportación se requiere usar lentes de protección y guantes.

b) Emisión Ultravioleta.- Estas emisiones son peligrosas y pueden causar quemaduras en la piel y ceguera si se mira directamente a ella.

Por ello se deben usar lentes de protección que absorban la luz UV.

c) Producción de Ozono.- Se debe a la radiación abajo de 200 nm. Las lámparas de arco de bajo voltaje, hasta 500 watts, deben usarse en laboratorios o cuartos bien ventilados, mientras que los de mayor wataje deben colocarse fuera del laboratorio (20)

CAPITULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Desarrollo Experimental

Para el estudio de los electrodos semiconductores sinterizados de ilmenita (FeTiO_3), se hicieron también estándares de óxido férrico (Fe_2O_3), y de óxido de titanio (TiO_2).

Como primer paso, tenemos la fabricación de las pastillas que sirvieron como electrodos. En éste punto cabe señalar que las pastillas de ilmenina nos fueron proporcionadas, sin haber sido caracterizadas, y que problema principal era la síntesis de la ilmenita mediante su sinterización a temperaturas menores que las reportadas, utilizando para el caso una pequenísimas cantidad de aluminio en polvo para impedir la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , nosotros no nos avocaremos al problema de la síntesis, partiendo del hecho que se obtiene dicho compuesto a partir de las técnicas indicadas. Posteriormente se comprobará si se obtuvo o no la ilmenita efectuando un estudio de Rayos X.

Debido a lo anterior es por lo que se hicieron estándares con óxido férrico y con óxido de titanio, apoyándonos a su vez en un trabajo que se realizó en el laboratorio sobre éste último compuesto. (21)

Resumiendo, los pasos a seguir en el desarrollo experimental son:

1.-Fabricación de las pastillas:

- a) pastillado.
- b) sinterizado.

2.-Caracterización de las pastillas mediante Rayos X.

3.-Estudio de solubilidad y estabilidad de las pastillas frente a diferentes electrolitos y elección del más adecuado.

4.-Fabricación de electrodos.

5.-Estudio electroquímico de voltametría cíclica para los electrodos preparados.

a) Electrodo de referencia.

b) Configuración de la celda de trabajo.

c) Estándar de electrodo de Pt { -con electrolito soporte
-con par redox

d) Estudio del electrodo semi-conductor en oscuro. { -con electrolito soporte.
-con par redox

e) Estudio del electrodo semi-conductor con iluminación. { -con electrolito soporte.
-con par redox.

f) Estudio de otras variables- { -variación de límites de potencial.
-variación de dirección inicial de barrido.
-diferentes velocidades de barrido.

1. - Fabricación de Pastillas.

Es en este paso donde se efectúa la síntesis de ilmenita, (44), (45). Se mezclan cantidades estequiométricas de óxido férrico y de óxido de titanio con una pequeñísima cantidad de aluminio en polvo, de acuerdo a la reacción:



El aluminio se añade con el fin de que no se oxide el Fe^{2+} . (48).

Se toman muestras de aproximadamente 0.5g, se pastillan a una presión adecuada, que en éste caso se encontró es de 50 kg/cm², se sinterizan por 24 hrs. a una temperatura de 600°, 700° u 800°C, y así obtenemos muestras de sinterizado a tres diferentes temperaturas. Finalmente, se toman medidas de espesor y diámetro para efectuar el cálculo de grado de sinterización. (9)

El mismo procedimiento, a excepción de agregar aluminio, se efectúa para otra muestra y se sinteriza a la temperatura que se observe sea más favorable. En éste caso se escogió una temperatura de 800°C ya que se obtuvo mayor grado de sinterización y menor porosidad. A pesar de que hubiera sido conveniente, puesto que así lo señala el diagrama de fases, trabajar a temperaturas mayores, ésto no fue posible debido a que no disponemos de una mufla que nos de más de 800°C.

Para el caso de los estándares de Fe_2O_3 y de TiO_2 , se pesan 0.5g de cada uno y se pastillan a 50kg/cm². Estas pastillas se sinterizan a la temperatura escogida anteriormente.

De acuerdo al procedimiento anterior, las muestras de estudio son las siguientes:

Muestra	Composición	Temperatura de Sinterizado (°C)	Tiempo de Sinterizado (Hr)
1	FeTiO ₃ (Al)	800	24
2	FeTiO ₃ (Al)	700	24
3	FeTiO ₃ (Al)	600	24
4	FeTiO ₃	800	24
5	Fe ₂ O ₃	800	24
6	TiO ₂	800	24

Tabla 5.1

2. - Caracterización por Rayos X

Habiendo obtenido todas las muestras anteriores, se caracterizan por Rayos X. Por lo tanto, enviamos una muestra de cada pastilla a Rayos X del Departamento de Analítica de la DEPG (figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4).

Difractograma Patron de Anatasa

LOS NUMEROS ENCIMA DE LOS PICO INDICAN LA DISTANCIA INTERPLANAR

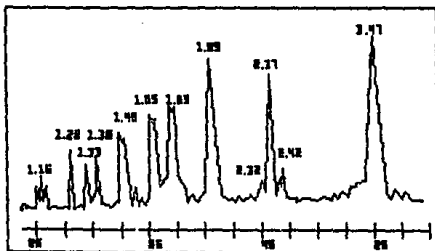


fig. 5.1

Difractograma Patron de Hematita

LOS NUMEROS ENCIMA DE LOS PICOS INDICAN LA DISTANCIA INTERPLANAR

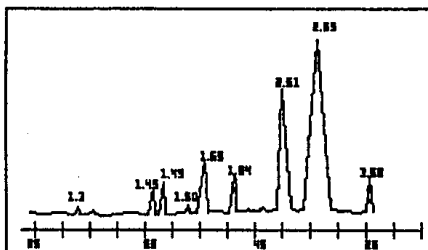


Fig. 5.2

Difractograma Patron de Ilmenita

LOS NUMEROS ENCIMA DE LOS PICOS INDICAN LA DISTANCIA INTERPLANAR

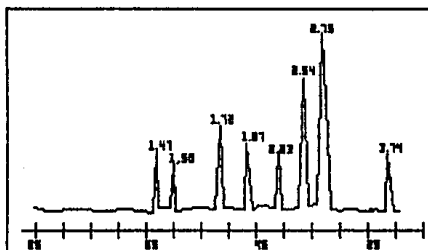


Fig. 5.3

Difractograma Patron de Rutilo

LOS NUMEROS ENCIMA DE LOS PICOS INDICAN LA DISTANCIA INTERPLANAR

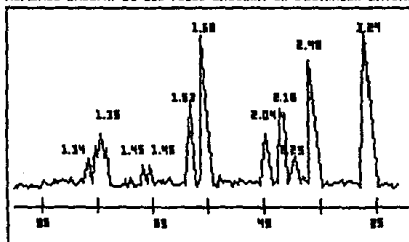


Fig. 5. 4

3.- Estudio de Solubilidad

Posteriormente se efectúa el estudio de solubilidad de las pastillas empleando diferentes electrolitos, observando su comportamiento a diferentes tiempos, y seleccionando el medio en que las pastillas sean más estables. Los requisistos indispensables para la selección del electrolito soporte son:

-Que no presente reacciones con los electrodos.

-Su concentración debe ser 10 veces mayor a la especie en estudio.

-Que no presente respuesta en el rango de potencial seleccionado.

Los medios más comúnmente utilizados son KCl, NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, y algunos Acidos o bases diluidas como HCl, NaOH, H₂SO₄. (36)

4.- Fabricación de Electroodos

Para la fabricación de electrodos se requiere:

- a) Las pastillas de estudio.
- b) Pintura de plata conductora.
- c) Pegamento epoxi para metales.
- d) Silicón para sellar.
- e) Alambre de cobre con recubrimiento aislante.
- f) Tubo de vidrio.

En este paso, se hizo un intento previo de unión de las pastillas con el alambre de cobre mediante soldadura, pero no se logró que se le pegara soldadura a la pastilla, por lo que pensamos que si tratábamos la superficie mediante sputtering de oro (un baño superficial mediante pequeñísimas partículas de oro que se "escupen" en la pastilla), e intentábamos otra vez la soldadura, podía funcionar, pero no fue así. Por este motivo nos remitimos a técnicas ya utilizadas en el laboratorio.

Se aplica una capa delgada de pintura de plata conductora a la superficie de la pastilla, marca Dotite electroconductoras de importación, para que se pueda pegar el alambre de cobre. Sin embargo esto no es suficiente para que el alambre se encuentre bien afianzado a la pastilla, por lo que se aplica una capa de pegamento epoxi, tipo resipoxi (resina y endurecedor) marca resistol, y se deja secar por 24 horas. Ya seco, el alambre se introduce en un tubo de vidrio, hasta que ajuste con la pastilla, y se sella con silicón, procurando que

todo el contacto y la unión con el tubo esten perfectamente cubiertos. La única parte que se deja descubierta es la cara posterior de la pastilla, que será la parte de estudio durante los experimentos. Se deja secar un mínimo de 24 horas (Fig. 5.5). (9)

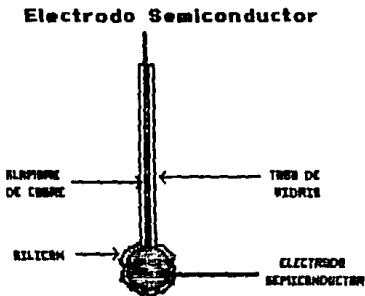


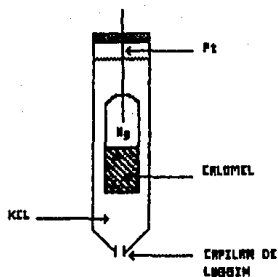
Fig 5.5

5.- Estudio Electroquímico por Voltametría Cíclica

Una vez terminados los electrodos, podemos empezar su estudio electroquímico, para lo cual se utilizó el método de Voltametría Cíclica, ya que nos permite conocer sus propiedades como electrodo.

a) Electrodo de Referencia.

El electrodo de referencia utilizado es un electrodo de calomel (CSEC) de fabricación industrial (Fig. 5.6).



ELECTRODO DE REFERENCIA DE CALOMEL

Fig. 5.6

b) Configuración de la celda de trabajo.

La celda electroquímica utilizada para éste experimento debe tener tres electrodos:

- Electrodo de trabajo, que en este caso es un electrodo semiconductor sinterizado,
- Contraelectrado de platino , y
- Electrodo de referencia de calomel (SEC)

En un principio, la celda consistía de un vaso de precipitados de 250 ml con un tapón de goma con tres orificios para adaptar los electrodos, pero a pesar de ser de fácil manejo, esta celda presenta muchos inconvenientes, entre los que se encuentra la absorción del vidrio en la región del ultravioleta, y no puede mantenerse en un ambiente deaereado debido a la forma del vaso de precipitados. Por lo anterior, se utilizó una celda cuya configuración se muestra en la

figura (Fig. 5.7); aquí, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se encuentran en el mismo compartimiento, donde se adaptó una ventana de cuarzo, apropiada para el estudio con luz; en el otro compartimiento tenemos el electrodo de calomel. Estos dos compartimientos no están separados por ningún puente o membrana, evitando así la caída iR de potencial, pero sin poder evitar la contaminación del electrodo de referencia. Se encontró que ésta es la celda más apropiada para el estudio.

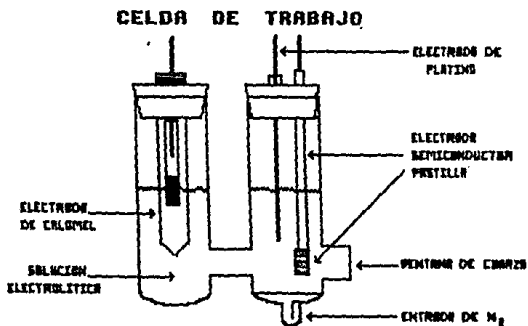


Fig. 5.7

c) Estándar con electrodo de Platino.

En esta parte del estudio se hace un estándar con el electrodo de trabajo de platino y así tenemos un punto de referencia para establecer diferencias entre un electrodo metálico y uno semiconductor.

Primero se efectúan voltamogramas con el electrolito soporte, KCl 1M, para establecer las barreras de potencial. El barrido se hace entre -1.3 y 1.25 V, con una sensibilidad de corriente de 10 mA. Luego se hace el voltamograma con el par redox ferro-ferricianuro de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) en una concentración 10 veces menor a la del electrolito soporte. Debido a su gran reversibilidad, existe mucha información sobre dicho par y se pueden aplicar las ecuaciones encontradas en la bibliografía. (30),(40),(23)

d) Estudio del electrodo semiconductor en oscuro.

El electrolito soporte que mejor se adapta a los requerimientos es el KCl, que en un principio fue utilizado indiscriminadamente en concentración de 1M, pero observando las curvas resultantes con los electrodos semiconductores, la respuesta con KCl 0.5M es adecuada y no tenemos tanto desperdicio de reactivo.

De esta manera establecemos que el estudio en oscuro de los electrodos semiconductores sinterizados se efectúe con una concentración de KCl 0.5 M, en medio inerte para evitar posibles reacciones con el oxígeno disuelto en el agua, lo que se logra burbujeando nitrógeno a la solución. La celda de trabajo se coloca dentro la cámara oscura y se conecta al potencióstato. Las condiciones de operación son las siguientes:

Velocidad de barrido (ν)..... 100 mV/s
Sensibilidad de corriente (i)... 10 mA
Potencial máximo (E_{ma})..... 1.0 Volt
Potencial mínimo (E_{mi})..... -1.0 Volt
Potencial Inicial (E_i)..... 0.0 Volt

Registrador X-Y , donde X = 200 mV/cm, y
Y = 500 mV/cm

El par redox utilizado es el ferro-ferricianuro de potasio a una concentración de 0.02 M en 0.5 M de KCl.

Después de observar que el pH variaba al terminar los experimentos, se decidió agregar 0.3ml de solución buffer a pH 7, y así poder regular éste parámetro.

Después de utilizar los electrodos, se lavan con agua destilada toda la noche.

e) Estudio del electrodo semiconductor con iluminación.

Este experimento se efectúa inmediatamente después del descrito en el punto anterior, para aprovechar que ya se ha dispuesto todo el equipo y las condiciones experimentales, y ya que se ha adaptado la cámara oscura con un tubo que se conecta a la lámpara de Xe, lo único que resta por hacer es encender la lámpara. Aquí es importante señalar como medida precautoria que se debe disponer de goggles especiales para luz ultravioleta, y que el lugar debe estar razonablemente aerado, ya que tenemos una alta producción de ozono.

f) Estudio de otras variables.

En este punto se tienen tres parámetros de interés:

- 1) Cómo afectan a la respuesta de corriente la variación de los límites de potencial. (21)
- 2) Cómo afecta a dicha respuesta, la dirección inicial de barrido.
- 3) Qué ocurre si variamos las velocidades de barrido. (24)

Las tres experiencias se efectúan en medio ferro-ferrocianuro de potasio 0.02 M en 0.5 M de KCl, ambiente inerte de N_2 , en oscuro primero y luego con luz.

La variación de los límites de potencial y la dirección inicial de barrido se manejan al mismo tiempo, haciendo para ello, una serie de mediciones de variación de potencial a intervalos fijos en una dirección de barrido, y luego repetirías para la dirección de barrido contraria.

En los dos primeros incisos, se efectúan las pruebas con todas las pastillas, y para el tercero, se escoge la más representativa, ya que las velocidades a experimentar son muy bajas y se tendría que prender la lámpara mucho tiempo, lo que podría dañarla. Las velocidades de barrido que se manejan son 5 y 10 mV/s, haciendo el estudio en oscuro primero y después con luz. La pastilla seleccionada en este caso es la de ilmenita (1) $FeTiO_3$ (Al) sinterizada a 800°C.

CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

FABRICACIÓN DE PASTILLAS

De acuerdo al método descrito en el capítulo anterior, se hicieron varias pastillas de la mezcla de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{TiO}_2 + 1\%$ de Al en polvo. Las condiciones de pastillado fueron las siguientes:

Tamaño de partícula = 0.25 mm

peso promedio de muestra = 0.5 g

presión aplicada = 50 Kg/cm^2

También se hicieron pastillas con la misma mezcla pero sin aluminio, cuatro estándares de óxido férrico y cuatro de óxido de titanio. Las condiciones de pastillado fueron las mismas.

Observamos de todas las muestras su poca adherencia y baja resistencia mecánica.

SINTERIZADO

Las pastillas fueron introducidas por lotes a la mufla; primero se sinterizaron las mezclas con aluminio a 600°C , por 24 horas; el segundo lote se llevó a 700°C por 24 horas; y el tercero a 800°C por las mismas 24 horas.

OBSERVACIONES

MUESTRA	COLOR	ADHERENCIA
(1) FeTiO_3 con Al (800°)	amarillo ocre	buena
(2) FeTiO_3 con Al (700°)	café rojizo	buena
(3) FeTiO_3 con Al (600°)	rojo ladrillo	regular

Tabla 6.1

De acuerdo a estos datos, se decidió sinterizar las demás muestras a 800°C.

OBSERVACIONES

MUESTRA	COLOR	ADHERENCIA
(4) FeTiO ₃ (800°)	amarillo ocre	buena
(5) Fe ₂ O ₃ (800°)	rojo casi negro	buena
(6) TiO ₂ (800°)	blanco	buena

Tabla 6.2

Después se determinó el grado de sinterización alcanzado por cada muestra de acuerdo al método descrito en la referencia (22).

Muestra	Peso Especifico	Densidad Determinada	Gdo. de Sinterización
(1)	4.5-5.0	1.01	42.52 %
(2)	4.5-5.0	1.74	36.63 %
(3)	4.5-5.0	1.55	34.44 %
(4)	4.5-5.0	1.76	39.06 %
(5)	5.2-5.3	2.30	57.60 %
(6)	3.8-4.18	1.54	40.50 %

Tabla 6.3

Observando la tabla anterior, nos damos cuenta que la temperatura de sinterización no fue suficiente para llegar a un punto óptimo, o bien, no fue suficiente el tiempo de sinterización. Sin embargo, de acuerdo a otros trabajo (22), nos inclinamos a creer que fue la temperatura de sinterización, que debió ser mayor de los 800°, lo que más influyó en el bajo grado de sinterización.

Por lo anterior, se recomendaría probar sinterizar este tipo de muestras a temperaturas que vayan de los 1000 a los 1200° C.

RESULTADOS DE RAYOS X

MUESTRA	TEMP. SINTERIZADO (°C)	COMPOSICION
(1)	800	Mezcla de anatasa-rutilo-ilmenita-hematita. Con un 50% aproximadamente de conversión a ilmenita.
(2)	700	Mezcla de anatasa-hematita.
(3)	600	Mezcla de anatasa-hematita.
(4)	800	Mezcla de anatasa-rutilo-ilmenita-hematita. Con 50% de conversión a ilmenita.
(5)	800	α -Fe ₂ O ₃ Hematita
(6)	800	TiO ₂ Anatasa

Tabla 6.4

De la tabla anterior observamos que no fue efectiva la conversión de ilmenita a las temperaturas utilizadas, ya que para temperaturas de 600 y 700°C no obtenemos mas que mezclas, pero para temperaturas de 800°C se empieza a formar la ilmenita. Por lo tanto, sólo dos muestras contienen la ilmenita propiamente dicha, aunque en baja proporción, y estas son las muestras (1) y (4) que fueron hechas a 800°C; en la que se añadió aluminio para optimizar la reacción, no se observó mayor cantidad de conversión del titanato, pero tampoco se apreció aluminato en el difractograma.

Ahora bien, tampoco logramos una interconversión de anatasa a rutilo, y sólo en las mezclas para formar ilmenita a la mayor temperatura se aprecia la formación del rutilo. El rutilo se encuentra en estas mezclas en la misma proporción que la anatasa.

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

Las pruebas de solubilidad de las pastillas en distintos electrolitos resultaron como sigue:

Todas las pastillas fueron estables con los siguientes electrolitos: KCl, Na₂SO₄, H₂SO₄(dil), NaCl, K₂SO₄, HCl(dil), todas las pastillas soltaron burbujas, lo que nos indica la porosidad existente en ellas; presentaron reacción lenta con NaOH(dil); y reacción franca con HCl, H₂SO₄ y HNO₃ concentrados. De acuerdo a estos datos, el electrolito que más conviene por ser el más utilizado, porque es estable y no tiene reacción con la pastilla es el cloruro de potasio.

FABRICACION DE ELECTRODOS

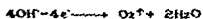
En el capítulo anterior ya se indicó el método de fabricación de los electrodos. Unir el cable con la pastilla por medio de sputtering y aplicando soldadura no funcionó, por lo que el método que se utilizó para todos los electrodos fue el de unión con pintura de plata, pegando con resistol epoxi y cubriendo perfectamente con silicón.

ESTUDIO ELECTROQUIMICO

ESTÁNDAR CON ELECTRODO DE PLATINO

Los estudios de Voltametría Cíclica hechos para un electrodo de platino en una solución de electrolito soporte de KCl 1M a una sensibilidad de corriente de 10 nA, teniendo como contraelectrodo otro electrodo de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel, nos muestran que las barreras de potencial (fig 8.1) se encuentran entre -1.3 V y 1.25 V a pH neutro. El área de potenciales

que se encuentra entre estos dos potenciales límite nos define el campo de electroactividad dentro del cual podemos obtener información de un sistema redox x. Sabemos ya que en el límite de potencial negativo, la reacción que nos delimita es la de reducción del hidrógeno del agua: $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$; mientras que en el límite positivo, ocurre la reacción de oxidación del oxígeno:



De acuerdo a estos datos, el par de ferro-ferricianuro de potasio queda dentro de este campo de electroactividad puesto que el potencial normal de reducción reportado en la literatura (23) es de 0.5 V a un pH de 7, pero a este valor debe restársele el potencial del calomel (0.224 V) ya que la referencia está dada en función del electrodo de hidrógeno.

Del voltamograma efectuado para el par ferro-ferricianuro de potasio obtuvimos los siguientes datos:

$$E_a = 0.27; E_c = 0.10$$

$$E = 0.23 \text{ con respecto al SCE}$$

$$\frac{\Delta E}{n} = \frac{0.27 - 0.10}{1} = 0.08$$

Observamos una pequeña desviación del resultado esperado de 0.06V. Con este estudio podemos hacer uso de las ecuaciones de la voltametría, y en especial de la de pico de corriente para onda reversible:

$$i_p = (2.88 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2}$$

de donde $A = \text{Área del electrodo} = 40 \text{ mm}^2 = 4.0 \text{ cm}^2$

$$n = 1;$$

D lo calculamos de la ecuación.

$$C = 0.02 \text{ M} = 2 \text{ mM}$$

i_p y ν de la gráfica (datos experimentales).

La siguiente tabla muestra los datos obtenidos del voltamograma (fig 6.4). El método que se utilizó para medir la línea basal de la

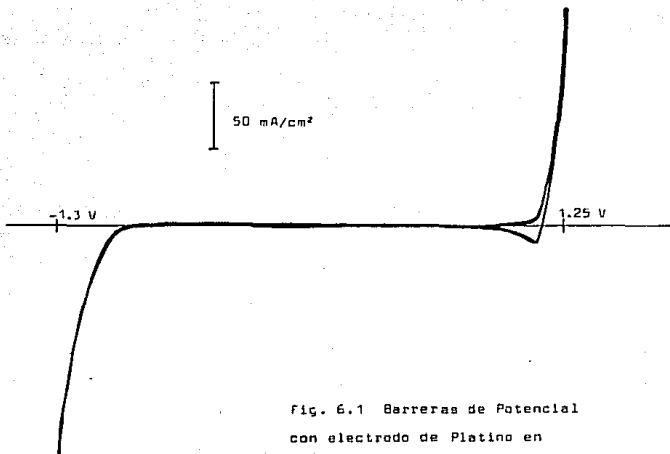


Fig. 6.1 Barreras de Potencial
con electrodo de Platino en
KCl 1 M

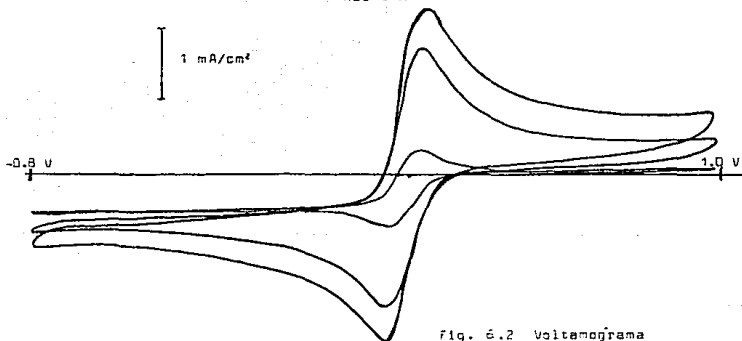


Fig. 6.2 Voltamograma
para electrodo de platino para
par redox.
Diferentes velocidades de barrido.

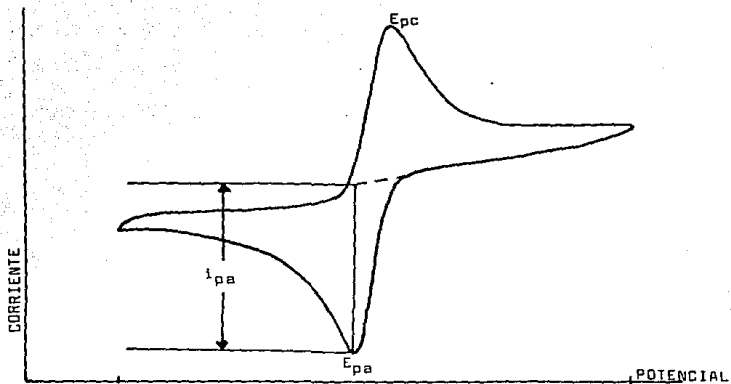


Fig. 6.3 Método para la medición de la línea basal y determinación de corriente pico.

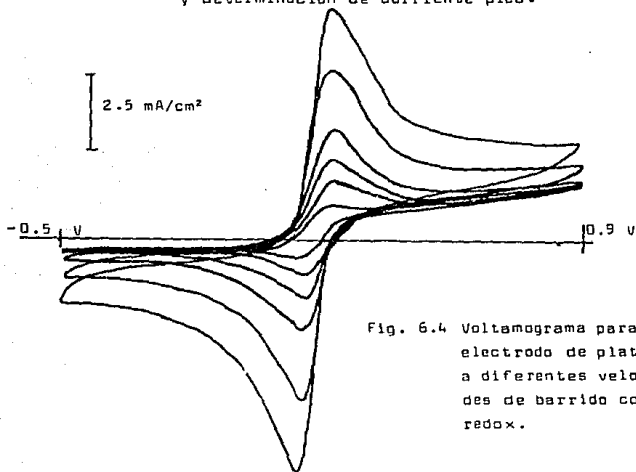


Fig. 6.4 Voltamograma para el electrodo de platino a diferentes velocidades de barrido con par redox.

corriente pico es el descrito en la referencia (39 y 40) y se ilustrara en la fig. 6.3.

γ (mV/s)	i_{pc} (mA)	i_{pa} (mA)
100	0.31	0.32
50	0.23	0.23
20	0.14	0.14
10	0.11	0.11
5	0.07	0.08
2	0.05	0.05

Tabla 6.5

Ahora podemos calcular el coeficiente de difusión para el par en estudio. Los resultados se muestran en la figura 6.5.

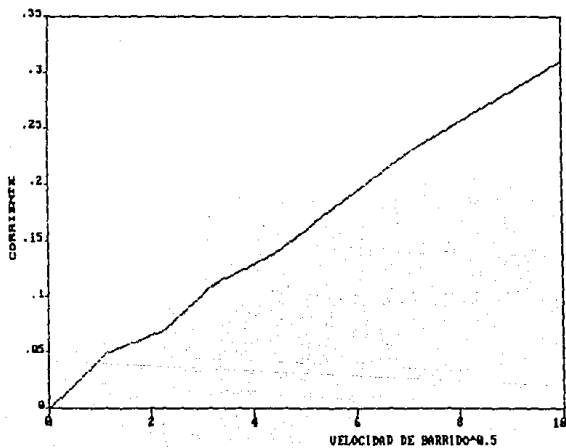


Fig. 6.5

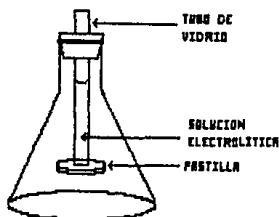
ESTUDIO DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES

En esta parte analizaremos los resultados del estudio en oscuro y el estudio con iluminación al mismo tiempo, para lo cual se superpusieron los voltamogramas con iluminación (punteados) a los voltamogramas en oscuro y así poder hacer las comparaciones con mayor facilidad.

Comenzaremos con la figura 6.6 y 6.7 donde observamos los voltamogramas para la muestra 3 en donde solo tenemos resultados en oscuro. De acuerdo a las propiedades de sinterizado de las pastillas de esta muestra, y consecuentemente a su alto grado de porosidad, la solución electrolítica pudo haberse introducido de manera no deseable hacia el seno del material, y más aún, traspasarlo y llegar hasta al contacto con el alambre de cobre produciendo interferencias, y tal vez hasta reacciones que hacen muy poco confiable la información obtenida. El voltamograma de la figura 6.6 fue hecho con anterioridad al de la figura 6.7, sin haberse permitido todavía la penetración del electrolito al electrodo, por lo que causa extrañeza que siendo las mismas condiciones experimentales y el mismo electrodo utilizado, las respuestas se modifiquen al pasar el tiempo, observando algunas reacciones no identificadas que pudieran confirmar lo anteriormente señalado.

Para confirmar la hipótesis anterior, se preparó una pastilla de tal manera que una de sus caras se pegó con silicón a la salida de un tubo de vidrio, dejando completamente libre la salida, y el tubo se insertó en un tapón de nule (fig 6.7.1). Se introdujo solución

electrolítica al tubo y se dejó dentro de un matraz durante varios días. Conforme fue pasando el tiempo, la solución fue pasando a través de la pastilla como si ésta fuera sólo un filtro, de tal manera que al cabo de una semana toda la solución estaba contenida en el matraz. Por lo anterior decidimos descartar la muestra 3 de nuestro estudio, ya que los resultados que se obtendrían no serían confiables.



Prueba de porosidad

Fig. 6.7.1

De los voltamogramas para la muestra 2 que encontramos en las figuras 6.8 y 6.9 observamos que podríamos reducir la concentración de electrolito soporte KCl de 1M a 0.5 M ya que la respuesta es buena. Cabe hacer notar que los primeros experimentos realizados no tuvieron uniformidad con respecto a las escalas, por lo que parecen respuestas diferentes a los experimentos posteriores, por lo que se estandarizaron estos parámetros para poder hacer mejores comparaciones.

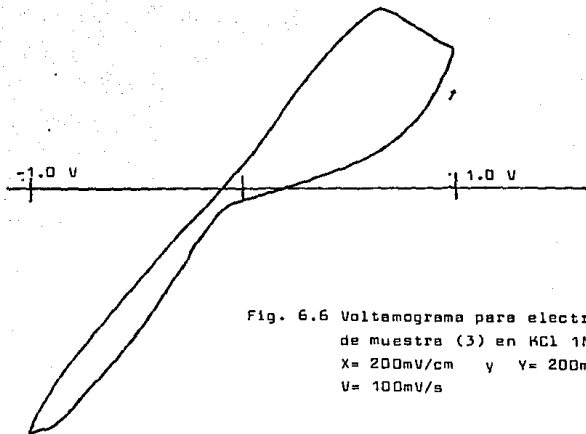


Fig. 6.6 Voltamograma para electrodo de muestra (3) en KCl 1M
 $X = 200\text{mV/cm}$ y $Y = 200\text{mV/cm}$
 $V = 100\text{mV/s}$

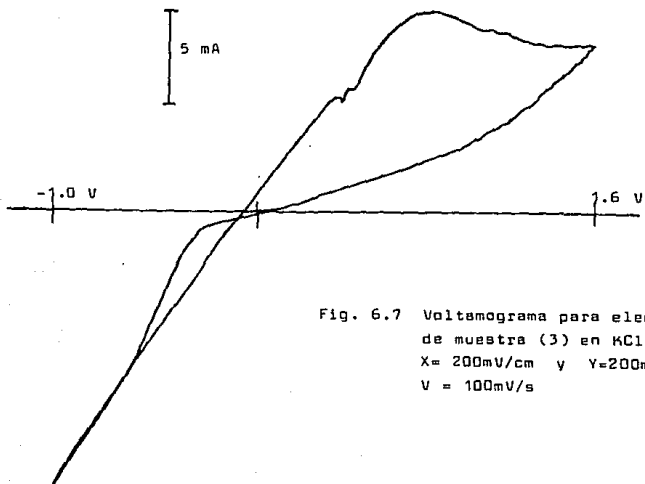


Fig. 6.7 Voltamograma para electrodo de muestra (3) en KCl 1M
 $X = 200\text{mV/cm}$ y $Y = 200\text{mV/cm}$
 $V = 100\text{mV/s}$

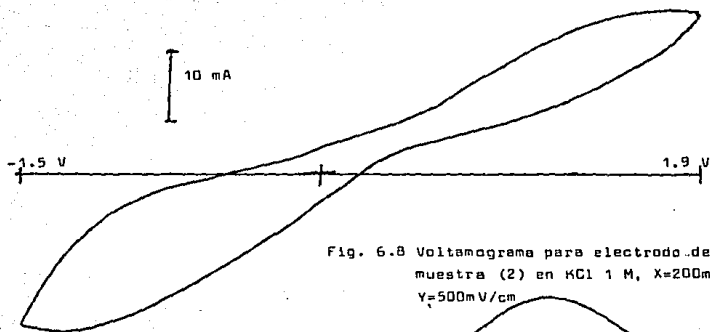


Fig. 6.8 Voltamograma para electrodo de muestra (2) en KCl 1 M, $X=200\text{mV/cm}$
 $Y=500\text{mV/cm}$

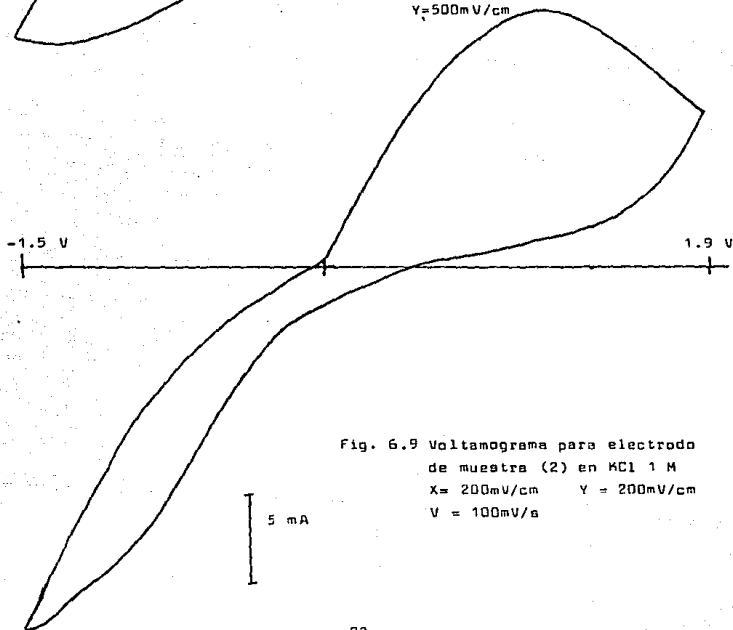


Fig. 6.9 Voltamograma para electrodo de muestra (2) en KCl 1 M
 $X= 200\text{mV/cm}$ $Y = 200\text{mV/cm}$
 $V = 100\text{mV/s}$

Los siguientes voltamogramas , que van de la figura 6.10 a la 6.19, muestran los resultados en oscuro y bajo iluminación de las muestras (1), (2), (4), (5) y (6) y en todas ellas se puede apreciar que existe una diferencia entre la curva en oscuro y la que se hizo con iluminación, pero esta diferencia es muy poca.

Se puede observar que la parte anódica de las curvas tiene en muchos casos, tendencia a adquirir la forma de una curva por control difusional, lo que no sucede en la parte catódica, ya que en esta parte la tendencia es una marcada reducción. Ahora bien, estos efectos se observan tanto en oscuro como iluminando, por lo que no podemos inferir nada con respecto a la respuesta a la iluminación. Ambas curvas son bastante parecidas, por lo cual se pueden decir dos cosas: 1) que existen reacciones electródicas en oscuro que no esperaríamos que se presentaran. Más bien pensaríamos que no hubiera una respuesta tan marcada o que no la hubiera ,como lo hacen generalmente los materiales semiconductores, y 2) que dichas reacciones también se presentan bajo iluminación, haciendo como ya se dijo antes, que ambas curvas sean muy parecidas. Tal vez si hubiéramos utilizado un amplificador lock-in, el cual resta la señal en oscuro y se obtiene la señal con iluminación pura, hubiéramos obtenido mejores resultados, pero no poseemos dicho amplificador.

La tendencia que observan todas las respuestas a la iluminación de las muestras (1), (2) y (4) es a disminuir tanto la oxidación como la reducción, por lo que actúan más como una resistencia que como

semiconductor. La muestra (5) no sigue este comportamiento, más bien aumenta la señal de oxidación y de reducción con la iluminación, como se esperaría, además de que la respuesta es bastante más cercana a la reportada con la bibliografía. Y por último, la muestra (6) de óxido de titanio, la comparamos con el trabajo ya mencionado (21) y las respuestas son bastante similares a las reportadas para pastillas de rutilo con anatasa y de anatasa. Aquí también se aprecia el efecto de enmascaramiento, por llamarlo de alguna manera, que presenta la respuesta en oscuro sobre la iluminada.

De todas las observaciones anteriores podríamos decir que :

1) Daría mejores resultados si utilizáramos un amplificador lock-in ya que podríamos ver los efectos netos del proceso bajo iluminación,

2) que tal vez el grado de sinterización sea la variable más importantante del proceso, ya que se observaron los mejores resultados en la pastilla que tiene el más alto grado de sinterización, mientras que en las demás muestras que presentan un bajo grado de sinterización, los resultados son bastante pobres. En éste punto la temperatura de sinterización es muy importante, y si se probara sinterizando muestras a las temperaturas sugeridas con anterioridad, que van de los 1000 a los 1200°C, tal vez obtendríamos mayor adherencia, menos porosidad y mejores respuestas electródicas.

Fig. 6.10 Voltamograma para electrodo de la muestra (2) en $\text{KCl } 0.5\text{M}$ con las condiciones de operación señaladas en el capítulo anterior. En oscuro e iluminado

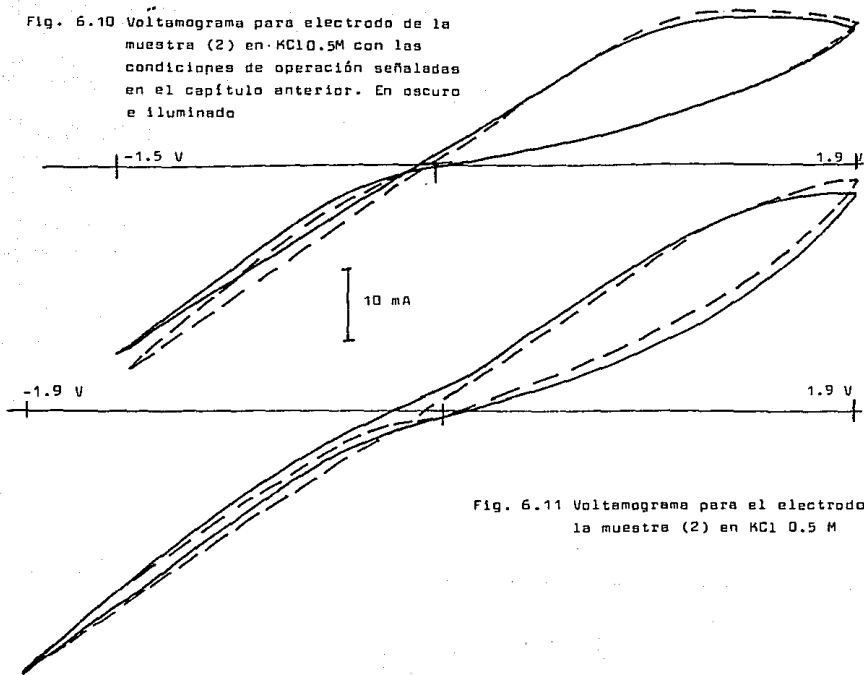


Fig. 6.11 Voltamograma para el electrodo de la muestra (2) en $\text{KCl } 0.5\text{ M}$

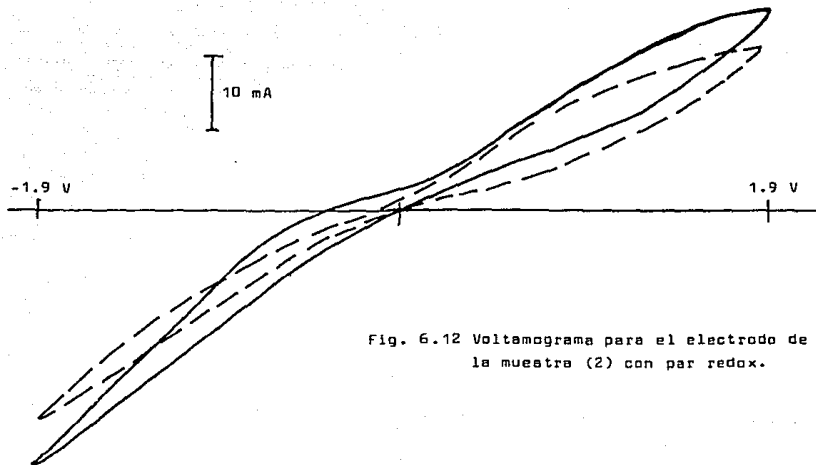


Fig. 6.12 Voltamograma para el electrodo de la muestra (2) con par redox.

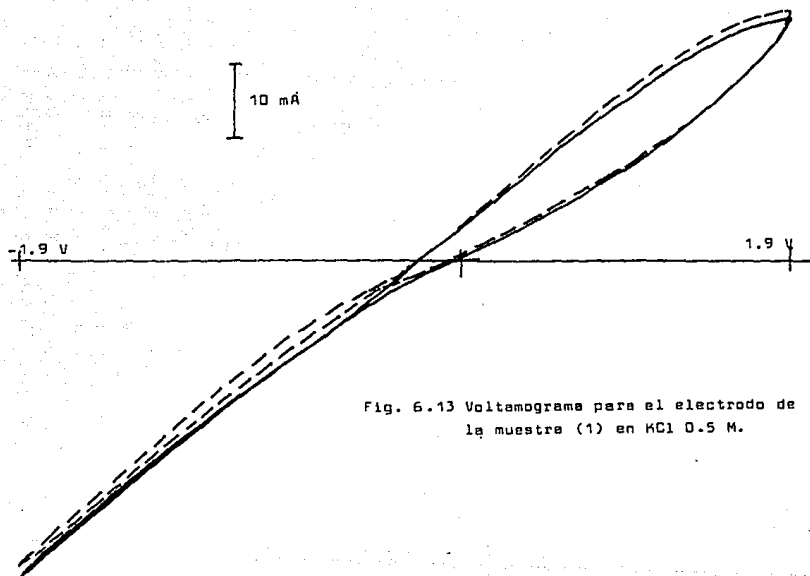


Fig. 6.13 Voltamograma para el electrodo de la muestra (1) en KCl 0.5 M.

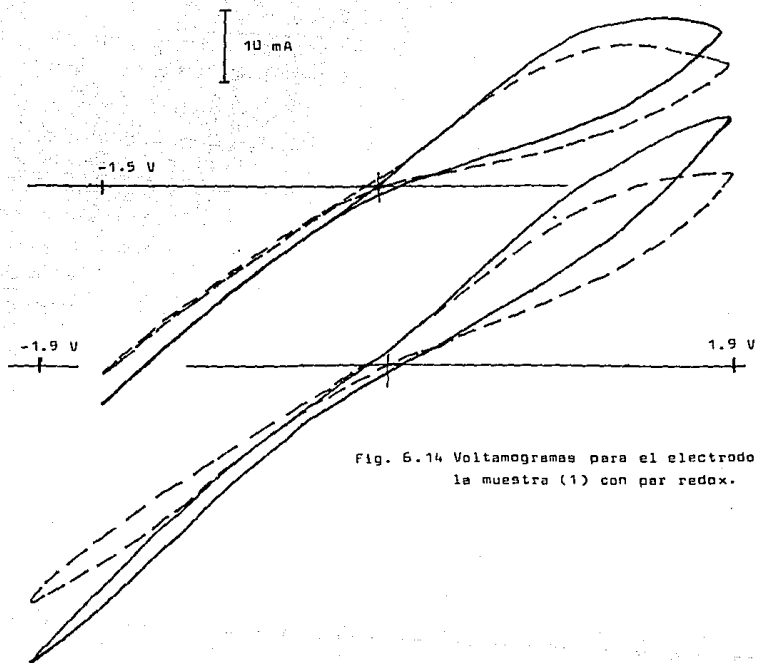


Fig. 6.14 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (1) con par redox.

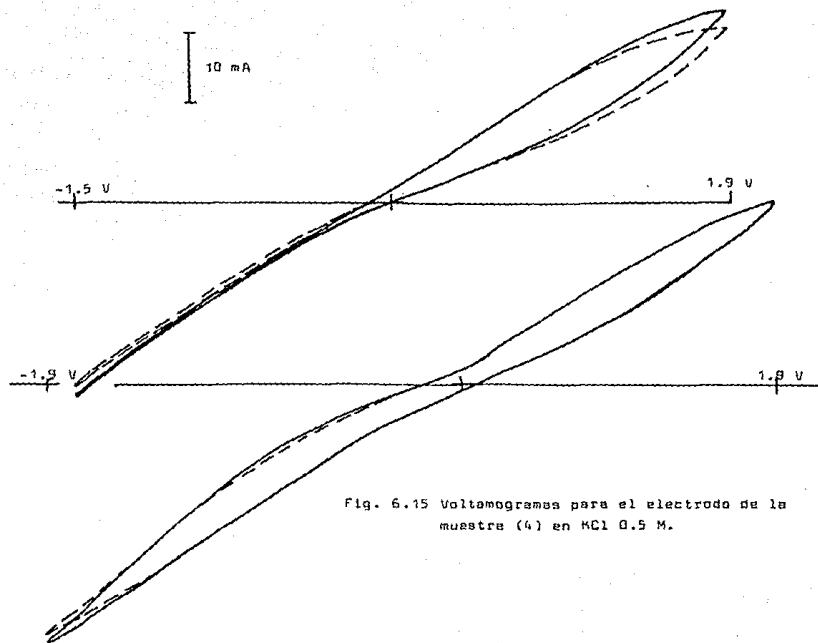


Fig. 6.15 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (4) en KCl 0.5 M.

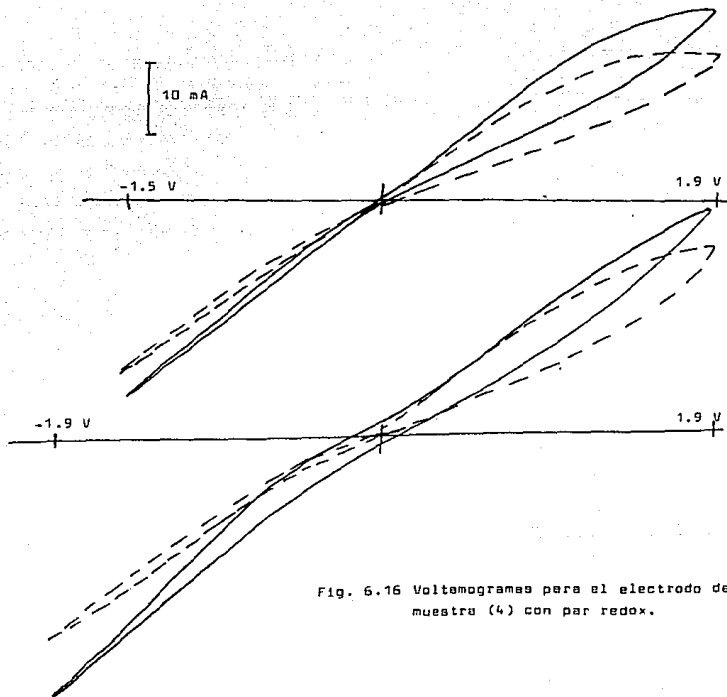
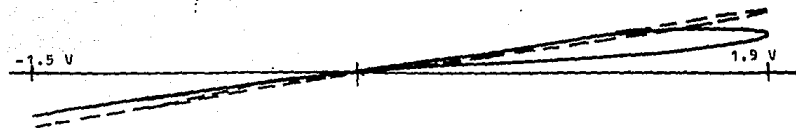


Fig. 6.16 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (4) con par redox.



20 mA/cm²

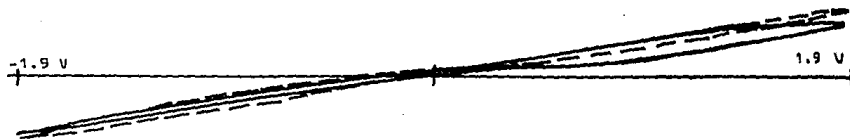


Fig. 6.17 Voltamogramas para el electrodo de óxido férrico (muestra 5) en KCl 0.5 M

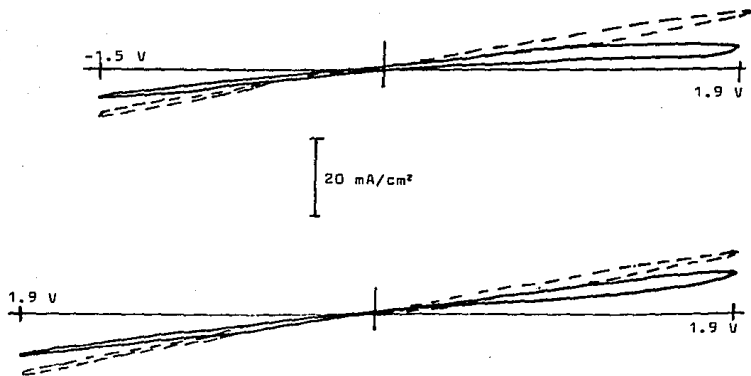


Fig. 6.18 Voltamogramas para electrodo de óxido férrico con par redox.

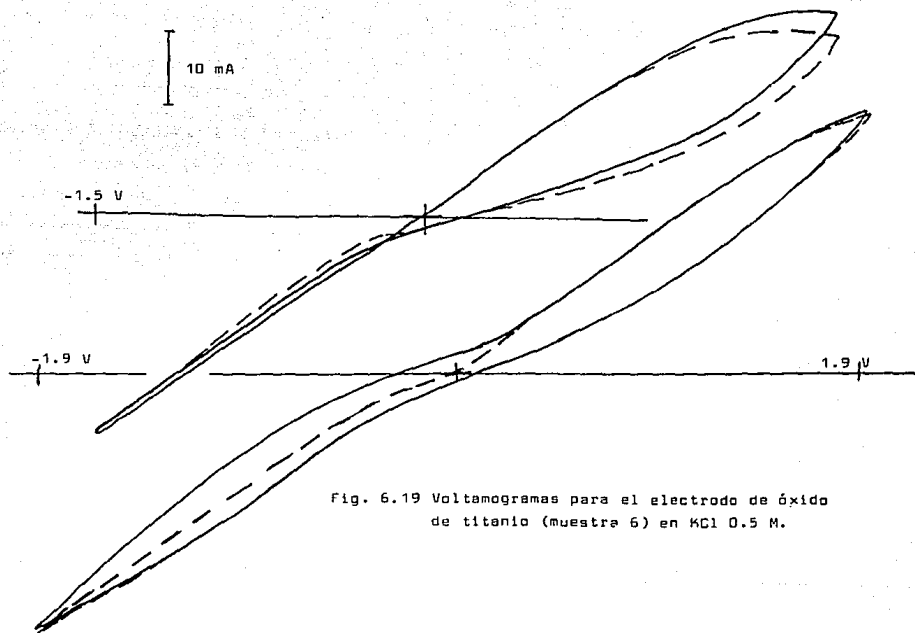


Fig. 6.19 Voltamogramas para el electrodo de óxido de titanio (muestra 6) en KCl 0.5 M.

ESTUDIO DE OTRAS VARIABLES

En los voltamogramas que se muestran de las figuras 6.20 a la 6.29 se pueden apreciar las respuestas de los semiconductores a la dirección inicial de barrido y a la variación de los límites de potencial. Podemos decir que los barridos que se hicieron en sentido negativo muestran en todas los electrodos una reacción de reducción en el mismo valor de potencial, excepto en el óxido de titanio en donde se observan varias reacciones de reducción, y que conforme las barreras de potencial se hacen equidistantes, esta reacción de reducción se va corriendo hacia potenciales más negativos hasta confundirse en el límite y presentar un proceso muy marcado de reducción. El barrido inicial positivo, que se utilizó en toda la primera parte del trabajo, nos muestra que las curvas siguen un patrón de control difusional en casi todos los casos, a excepción del caso del óxido de titanio en el que parece ser que no existe dicho control difusional en la escala manejada, pero aquí hacemos notar que tuvimos un problema de contaminación, debido quizá a reacciones con el material electródico.

En lo que se refiere a las muestras que se sinterizaron con aluminio y las que no lo incluyen parece que no existe diferencia alguna, y esto es curioso porque aunque no se agregó el aluminio con el propósito de impurificar el material sino por método de síntesis, era de esperarse que presentara algún efecto de agente *dopante*, o sea como impureza que pudiera provocar la producción de defectos en el material y de esa manera producir huecos. De esta forma se esperaba

que el material se comportara diferente de alguna manera de aquel que se sintetizó sin aluminio, pero no fue así. Este comportamiento tal vez sea consecuencia de que nuestro material estaba muy lejos de semejarse a un monocristal por el gran número de defectos que la sinterización no alcanzó a salvar.

En los voltamogramas que se muestran de las figuras 6.30 a la 6.33 el experimento principal fue el de la velocidad de barrido. Se hicieron las pruebas con velocidades de 2, 5 y 10 mV/s. Se observa que todos los voltamogramas ya no presentan una tendencia de una marcada reducción, sino que se presentan diferentes reacciones de reducción.

De acuerdo a lo anterior, parece ser que la zona más interesante de dichos voltamogramas es la reducción. Para semiconductores tipo n, como son todos los de nuestro estudio según lo reportado en la bibliografía (30), esperamos un comportamiento de fotoánodo, o sea, una reacción de oxidación anódica bajo iluminación, mientras que en oscuro se comporten como cátodos.

Siguiendo la fórmula antes señalada de pico de intensidad para onda reversible, se obtienen los siguientes datos para las diferentes velocidades de barrido, como se hizo también para el estándar de platino:

Muestra(i)	γ (mV/s)	i_{pc} (mA)	i_{pa} (mA)
barrido (-)	10	22.5	12.5
	5	6.0	10.0
	2	3.5	6.5
barrido (+)	10	13.5	7.5
	5	13.5	5.5
	2	12.5	3.5

Tabla 6.6

De acuerdo a estos resultados, parece ser que no podemos aplicar muy bien la ecuación de pico de corriente de onda reversible, probablemente porque son pocos datos y porque tal vez ocurran procesos de adsorción superficial o reacciones en el electrodo que impiden un comportamiento reversible. Algunos muestran una tendencia lineal, pero no se puede generalizar.

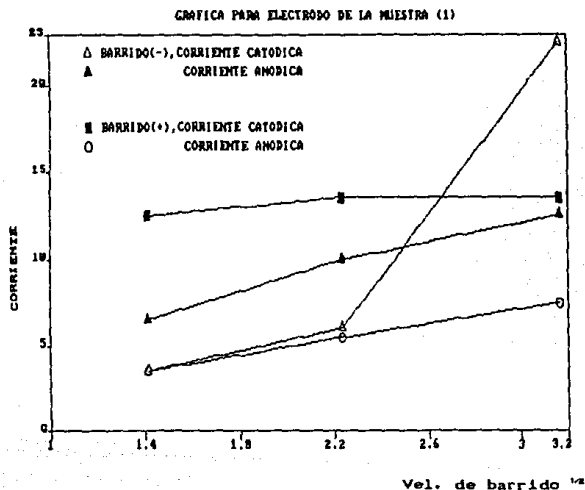


Fig. 5.19.1

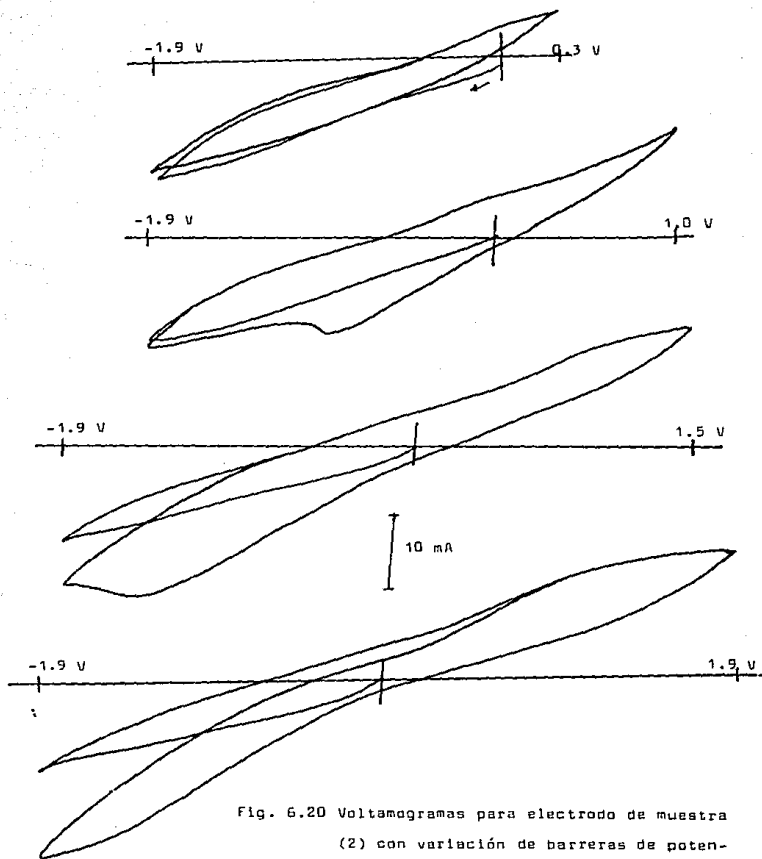


Fig. 6.20 Voltamogramas para electrodo de muestra (2) con variación de barreras de potencial positivo y barrido inicial negativo, con par redox. Se muestran dos ciclos

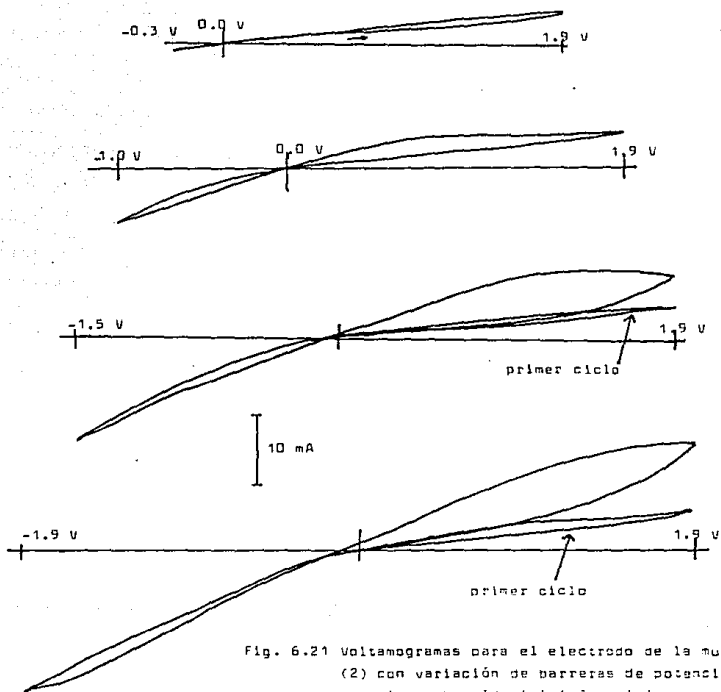


Fig. 6.21 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (2) con variación de barreras de potencial negativo y barrido inicial positivo, con par redox. Se muestran dos ciclos que se confunden en los dos primeros voltamogramas.

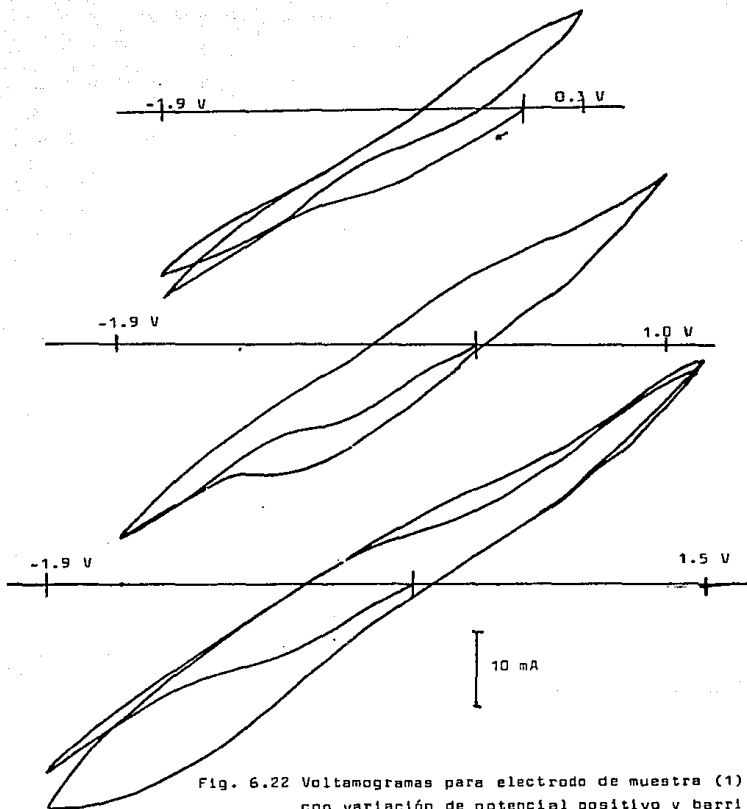


Fig. 6.22 Voltamogramas para electrodo de muestra (1) con variación de potencial positivo y barrido inicial negativo, con par redox. Se muestran dos ciclos.

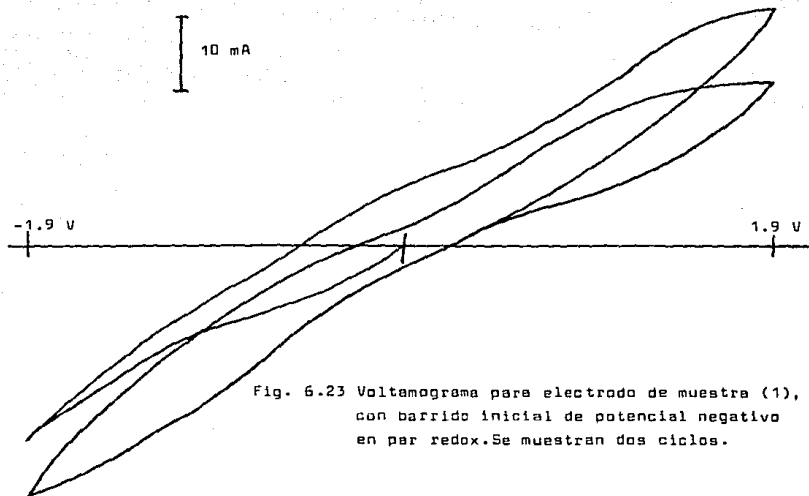


Fig. 6.23 Voltamograma para electrodo de muestra (1), con barrido inicial de potencial negativo en par redox. Se muestran dos ciclos.

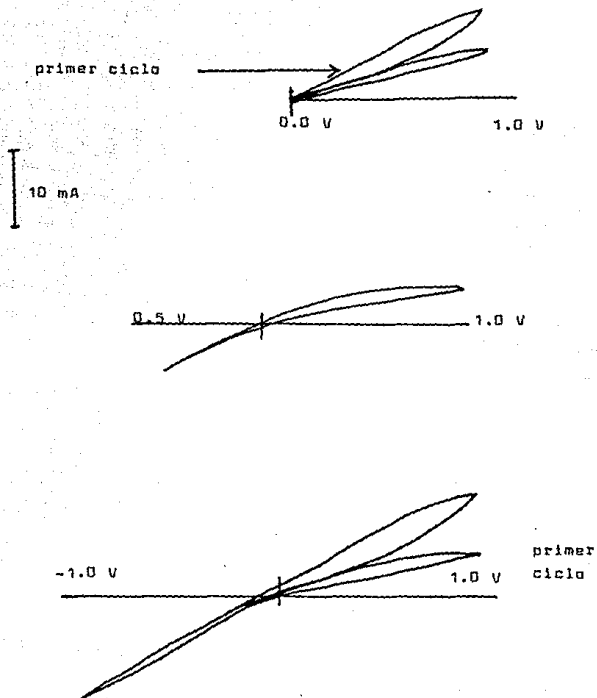
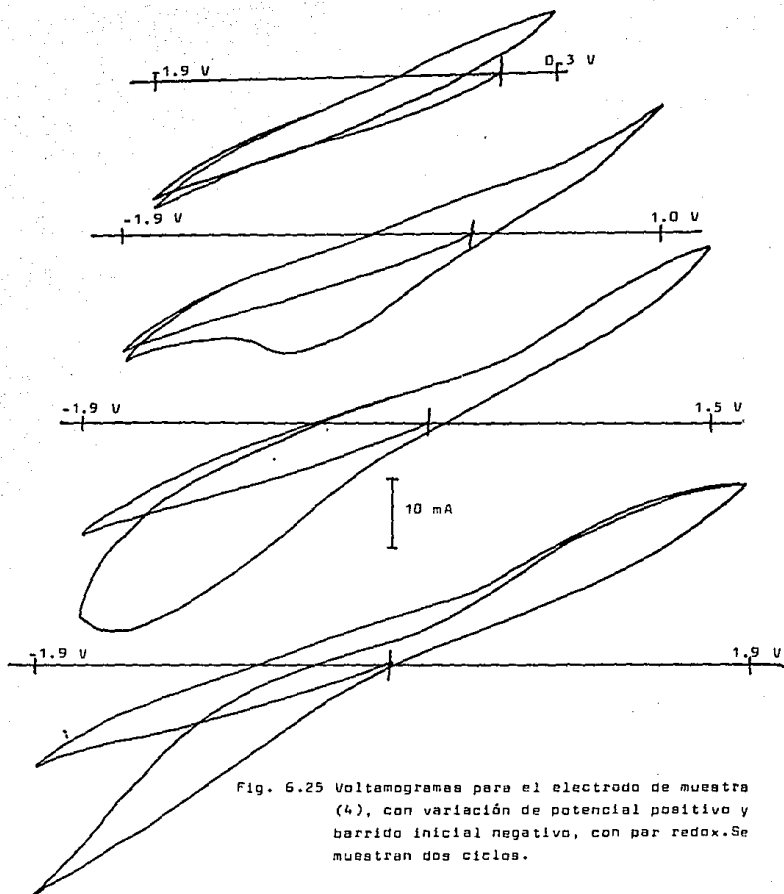


Fig. 6.24 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (1), con barrido inicial de potencial positivo y variación de barreras de potencial negativas. Con par redox



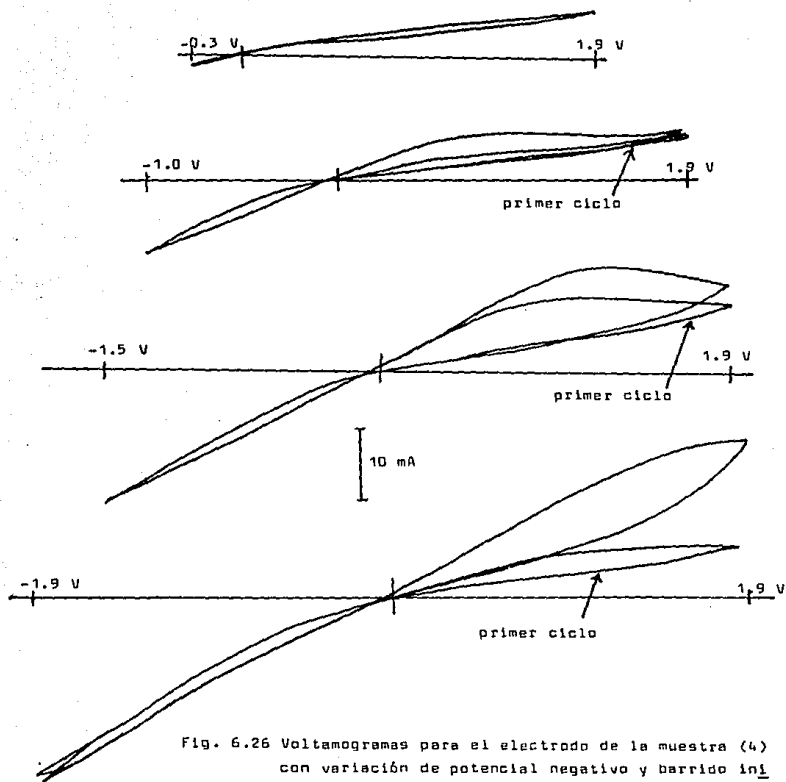


Fig. 6.26 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (4) con variación de potencial negativo y barrido inicial positivo, con par redox. Dos ciclos.

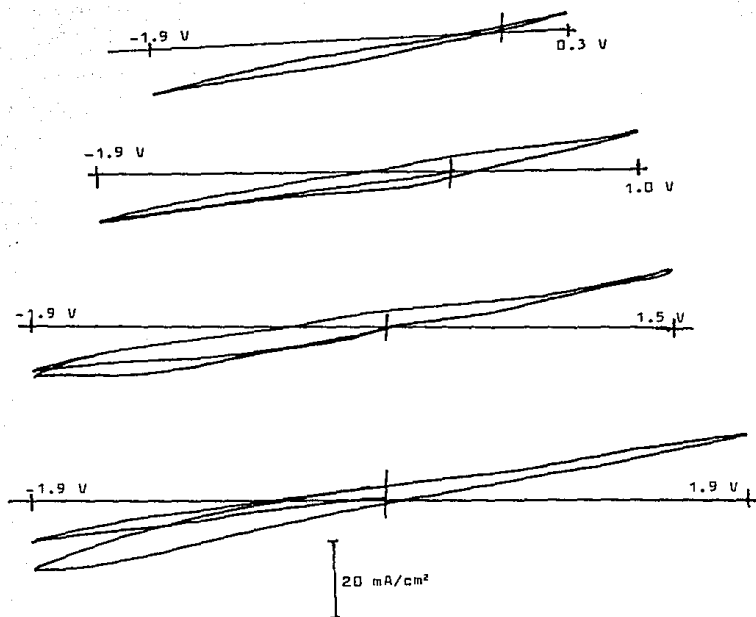


Fig. 6.27 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (5) óxido férrico, con variación de potencial positivo y barrido inicial negativo, con par redox. Dos ciclos.

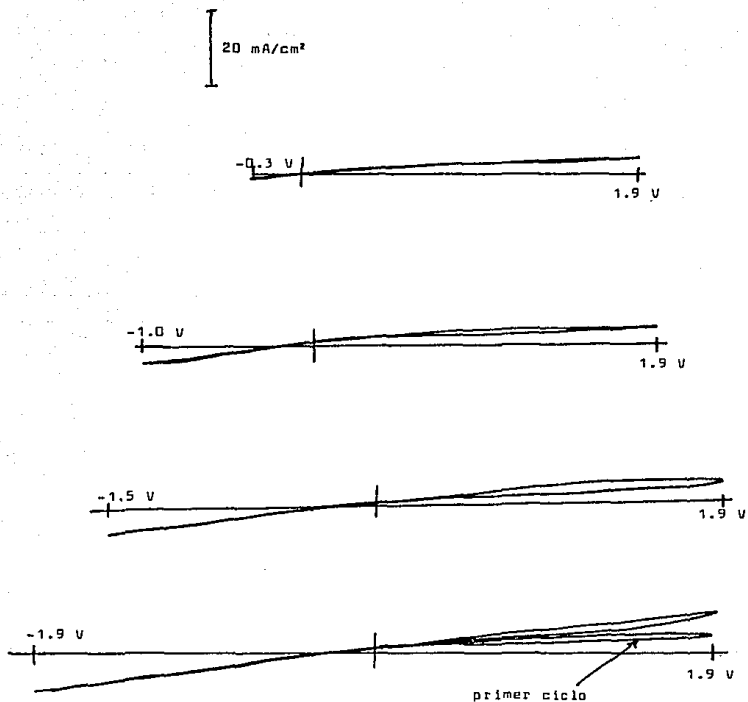


Fig. 6.28 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (5) óxido férrico, con variación de potencial negativo y barrido inicial positivo. Dos ciclos. En par redox.

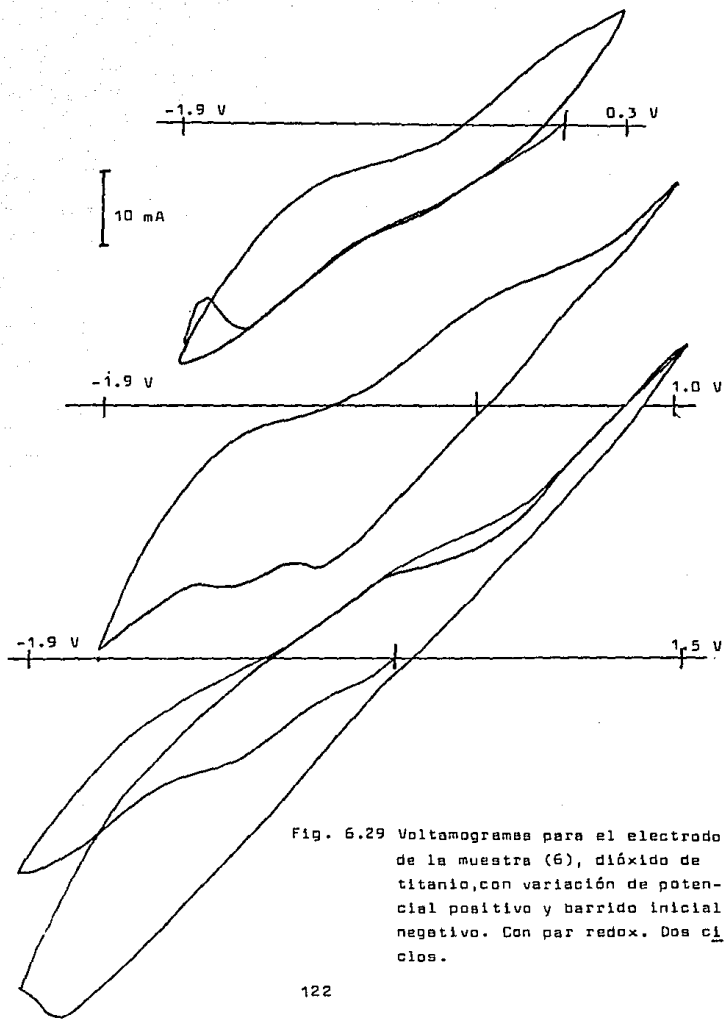


Fig. 6.29 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (6), dióxido de titanio, con variación de potencial positivo y barrido inicial negativo. Con par redox. Dos ciclos.

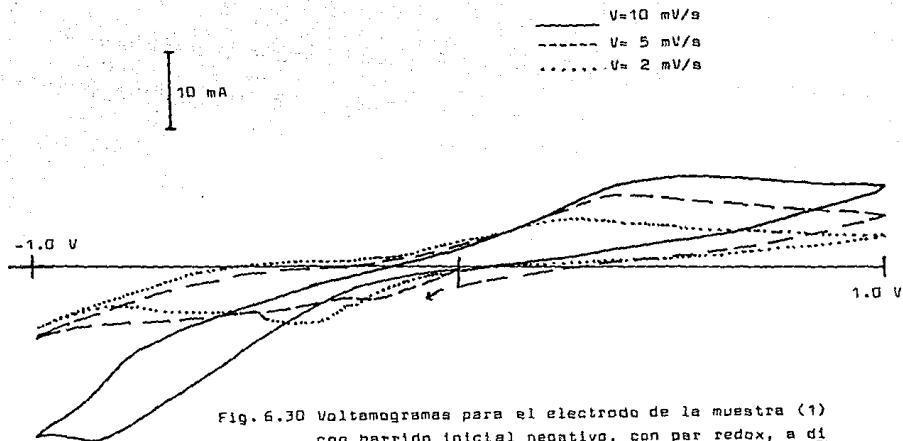


Fig. 6.30 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (1) con barrido inicial negativo, con par redox, a diferentes velocidades en oscuro.

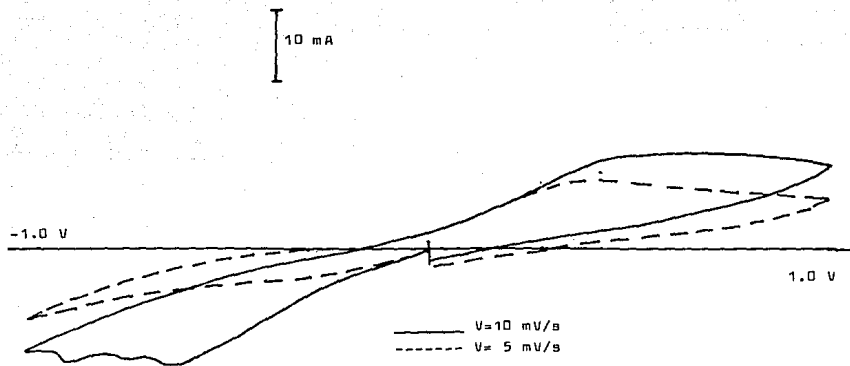


Fig. 6.31 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (1), con barrido inicial negativo, con par redox, a diferentes velocidades con iluminación.

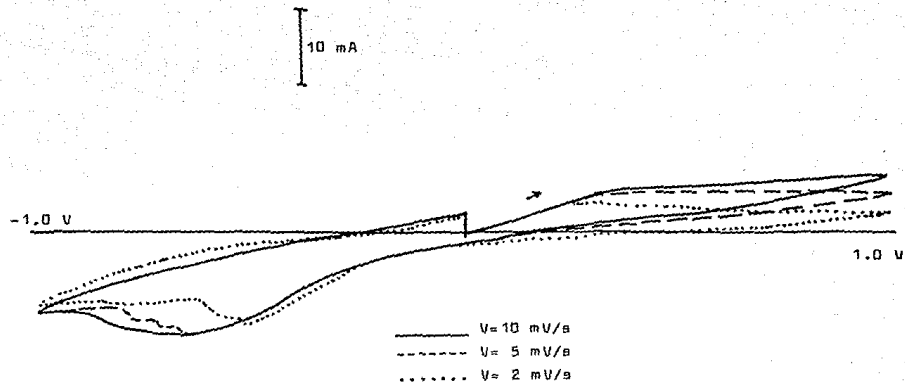


Fig. 6.32 Voltamogramas para el electrodo de la muestra (1), con barrido inicial positivo, con par redox. En oscuro. Un ciclo.

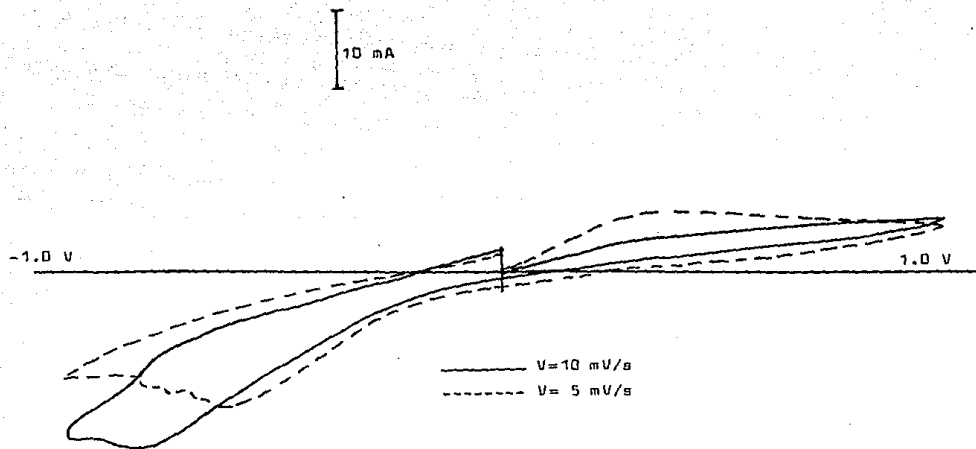


Fig. 6.33 Voltamograma para el electrodo de la muestra (1) con barrido inicial positivo, con par redox. Un ciclo. Diferentes velocidades de barrido en condiciones de iluminación.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo al objetivo de este trabajo, podemos hacer las siguientes conclusiones:

1) Las temperaturas de sinterización no fueron las óptimas, lo que se reflejó en el grado de sinterización de las pastillas. De aquí que todas las propiedades que la sinterización nos proporciona no hayan sido logradas. Entre estas propiedades es muy importante la porosidad, ya que de haberse logrado mayor compactación tendríamos mejores resultados en las características de los materiales como electrodos.

Se recomienda hacer un estudio a mayores temperaturas de sinterización, y siendo probable la oxidación del material, también se recomienda una atmósfera inerte.

2) El aluminio parece no afectar en las propiedades semiconductoras de las pastillas, y esto puede deberse a que manejamos una material muy lejano de adquirir propiedades monocristalinas mediante la sinterización, lo que indicaría que existen muchas impurezas o defectos cristalinos que impiden observar la influencia del aluminio.

3) Concluimos que la ilmenita si es un material semiconductor y que el método de síntesis propuesto no es apropiado para el estudio porque no se alcanza el grado óptimo de sinterizado, y tampoco es un

material recomendable para su utilización como electrodo dentro de celdas fotoelectroquímicas, por lo menos dentro de los parámetros manejados, pero no deja de ser interesante seguir las pruebas optimizando la sinterización y optimizando la obtención de la respuesta electródica mediante un amplificador lock-in.

BIBLIOGRAFIA

LIBROS

- (1) Dana, E.S., Ford, W.E.. Tratado de Mineralogía. 4ª Ed.. Cia.Ed. Continental. México (1984).
- (2) Kirk, R.E., Othmer, D.F.. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 14, Interscience Encyclopedia. U.S.A.(1975).
- (3) Roberts, Rappo and Weber, Encyclopedia of Minerals. Van Nostrand Reinhold Co. (1974).
- (4) Aguilar, G.. La Física Contemporánea. UNAM, México (1983).
- (5) Rius de Riepen, M., y Castro Acuña, C.M.. La Química Hacia la Conquista del Sol. Serie "La ciencia desde México", SEP, FCE. México (1986).
- (6) Hyde, F.J.. Semiconductores. Ed. URMO, España (1971).
- (7) Shalimova, K.V.. Física de Semiconductores. Mir, URSS (1976).
- (8) Borisov, E., Platnova, I.. Los Secretos de los Semiconductores. 2ª Ed., Mir, URSS (1975).
- (9) Rubalcaba, M.J.R.. Electroquímica de Semiconductores Policristalinos. Tesis, Fac. de Química, UNAM (1982).
- (10) Bard, A.J., Faulkner, L.R.. Electrochemical Methods. John Wiley and Sons, USA (1980).
- (11) Crove, A.S.. Physics Technology of Semiconductors Devices. John Wiley and Sons, USA (1978).
- (12) Gatos, H., The Surface of Metals and Semiconductors. Capítulos: Experimental Techniques for the Study of Semiconductor Electrodes. John Wiley and Sons. USA (1960).

- (13) Rose, R.M., Shepard, L.A. and Wulff. The Structure and Properties of Materials. Vol. IV, John Wiley and Sons, USA (1967).
- (14) Posadas, D.. Introducción a la Electroquímica. Monografía. OEA, USA (1980).
- (15) Costa, J.M.. Fundamentos de Electrónica. Ed Alhambra, España (1981).
- (16) Enciclopedia de Tecnología Química.
- (17) Hausner, H.H.. Handbook of Powder Metallurgy. Chem. Publishing Co.Inc., N.Y. (1973).
- (18) Skoog, D.A., West, D.M. . Análisis Instrumental. Ed. Interamericana, México (1975).
- (19) Vassos, B.H., and Ewing, G.W.. Electroquímica Analítica. Ed. Limusa. México (1987).
- (20) Oriel Corp.. Catalog of Optical Sistem and Components. USA (1979).
- (21) González, R.E. y Hernández, G.L.D.. Estudio del TiO_2 como Electrodo Semiconductor Policristalino. Tesis, Fac. de Química, UNAM, (1984).
- (22) Ramírez, P.B.. Efecto del Grado de Sinterización en la Conductividad Eléctrica del Rutilo. Tesis, Fac. de Química, UNAM (1987).
- (23) Araneo, A.. Química Analítica Cualitativa. Ed. McGraw-Hill, México (1981).
- (24) Gándara, T.A.J.. Estudio de las Propiedades Semiconductoras del Pentóxido de Vanadio. Tesis, Fac. de Química, UNAM (1987).
- (25) Energía Solar para el Hombre.

ARTICULOS

- (26) Butler, M.A. and Gmley, D.S.. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *J.Electrochem.Soc.*, 125 (2), 228-232 (1978)
- (27) Castro Acuña, C.M., Genesca, J. y Rius de Riepen, M.. Celdas Fotoelectroquímicas. *Afinidad*, Tomo XL, Pág. 127-132, Marzo-Abril (1983).
- (28) Faulkner, L.R.. Understanding Electrochemistry: Some Distinctive Concepts. *J.Chem.Ed.*, 60 (4), 262-264 (1983).
- (29) Poillierat, G.. Definiciones Electroquímicas. Laboratorio de Energética Electroquímica, CINVESTAV, IPN, México.
- (30) Nozik, A.J.. Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion. *Ann.Rev.Phys.Chem.*, 22: 189 (1978).
- (31) Bard, A.J.. Photoelectrochemistry. *Science*, 207, 139-144 (1980).
- (32) Gerischer, H.. *J.Electroanal.Chem.*, 82:133 (1977).
- (33) Bard, A.J. and Wrighton, M.S., *J.Electrochem.Soc.*, 124:1706 (1977).
- (34) Wrighton, M.S.. Photoelectrochemical Conversion of Optical Electricity and Fuels. *J.Am.Chem.Soc.*, 11 (10), 303-310 (1979).
- (35) Wilson, R.H.. Electron Transfer Processes at Semiconductor Electrolyte Interface. CRC. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. 10 Issue 1, 1-41 (1980).
- (36) Bard, A.j.. Desing of Semiconductor Photoelectrochemistry Systems for Solar Energy Conversion. *J.Phys.Chem.*, 86: 172-177 (1982).
- (37) Métodos Electroquímicos. Folleto del Grupo Nacional Provincial.

- (38) Domínguez Danache, R.E.. Elementos de Voltametría Cíclica. Práctica de Laboratorio II, DPEG, Fac. de Química, UNAM.
- (39) Mabbot, G.A.. Introduction to Cyclic Voltametry. J.Chem.Ed., 60 (4), 697-701 (1983).
- (40) Evans, D.H., O'Connell, K.M., Petersen, R.E. and Kelly, M.J.. Cyclic Voltametry, J.Chem.Ed., 60 (4), 290-292 (1983).
- (41) Smith, D.E.. Thermodynamic and Kinetic Properties of the Electrochemical Cell. J.Chem.Ed., 60 (4), 299-301 (1983).
- (42) Finklea, H.O.. Photoelectrochemistry: Introductory Concepts. J.Chem.Ed., 60 (4), 325-327 (1983).
- (43) Chem. Abs. 91:31133d. Electric Conductivity of Iron-Titanium Minerals. Lastovickova.M. et al. Stud.Geophys-Geod, 1979, 25 (2), 199-203.
- (44) Chem. Abs. 92:87181f. Preparation of Ilmenite, $FeTiO_3$, in the Focus of a Solar Furnace. Ovaída, H.B. et al. J.Less-Common Met. 1979, 62 (2), 125-32.
- (45) Chem. Abs. 43:2108f. Preparation of Synthetic Neutral Ferrous Titanate or Ilmenite. André Michel et al. Bull.Soc.Chim.France, 962-3 (1948).
- (46) Hardee, K.L. and Bard, A.J. Semiconductor Electrodes.V. The Application of Chemically Vapor Deposited Iron Oxide Films to Photosensitized Electrolysis. J.Electrochem.Soc. 125 (7) (1978).
- (47) Pajkossy. Mechanism of Hole Injection on Ferric Oxide Photoelectrodes. J.Electrochemical.Soc., 130 (3), 632-35 (1983).