

60



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

LA CRONOAMPEROMETRIA EN EL ESTUDIO DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
MA. DELIA LOPEZ RODRIGUEZ



MEXICO, D. F.

1984

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO

Presidente
Vocal
Secretario
1er. suplente
2do. suplente

Dr. Miguel Saloma Terrazas
I.Q. Luis Farrera Gamboa
M. en C. Aurora Ramos Mejía
Dra. Martha Aguilar Martínez
Q. Ana Isabel Carranco Perez

Sitio donde se desarrollo el tema:

División de Estudios de Posgrado
Departamento de Físicoquímica
Laboratorio 112
Facultad de Química

ASESOR

M. en C. Aurora Ramos Mejía

SUSTENTANTE

Ma. Delia López Rodríguez

DEDICADO A

Mi Mamá:

Por todo su esfuerzo, sacrificios, desvelos y sobre todo por haberme obsequiado la riqueza del SABER. Gracias Mami.

Mi abuelita:

Por ser como mi segunda madre. Gracias Abue.

Mis tíos y primos:

Por ser parte de mi querida gran familia.

Mis amigos:

De cada etapa de mi vida, en especial a los de la universidad por compartir momentos especiales e inolvidables. Gracias por su amistad.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme concluir una de las metas de mi vida.

A Aurora Ramos por su excelente dirección, apoyo y comprensión en la realización de este trabajo. Con cariño gracias.

A Mauricio Castro, Silvia Tejada, Ma. Luisa y Ana Isabel por su ayuda y apoyo. Mil gracias.

A Gustavo Tavison por la ayuda prestada en una de las etapas de esta tesis.

A mis maestros

A MI ALMA MATER

La Facultad de Química por ser la mejor escuela de enseñanza en el área de la Química del país y
La Universidad Nacional Autónoma de México por seguir siendo la máxima casa de estudios.

Nadie fue ayer,
ni va hoy,
ni irá mañana,
hacia Dios,
por este camino,
que voy yo.

Para cada hombre guarda
un rayo nuevo de luz y sol...
y un camino virgen.

INDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCION | 1 |
| OBJETIVO | 3 |
| CAPITULO UNO | |
| 1.1 Semiconductores. | |
| 1.1.1 Clasificación general. | 4 |
| 1.1.2 Teoría de bandas. | 4 |
| 1.1.3 Tipos de semiconductores. | 7 |
| 1.1.4 Semiconductor intrínseco. | 7 |
| 1.1.5 Semiconductor extrínseco tipo n y tipo p. | 7 |
| 1.1.6 Función de distribución de Fermi-Dirac. | 8 |
| 1.2 Celdas Electroquímicas. | |
| 1.2.1 Clasificación. | 12 |
| 1.2.2 Celda de tres electrodos. | 12 |
| 1.2.3 Sistemas fotoelectroquímicos. | 15 |
| 1.2.4 Interfase semiconductor-electrolito. | 15 |
| 1.2.5 El semiconductor bajo iluminación. | 16 |
| 1.2.6 Tipos de celdas fotoelectroquímicas. | 19 |
| 1.3 Método de las cuatro terminales. | 19 |
| 1.4 Sinterizado. | 24 |
| 1.5 Propiedades y Características de los materiales. | |
| 1.5.1 Dióxido de titanio. | 25 |
| 1.5.2 Oxido de zinc. | 27 |
| CAPITULO DOS | |
| 2.1 Métodos electroanalíticos. | |
| 2.1.1 Métodos estacionarios. | 29 |
| 2.1.2 Métodos no estacionarios. | 29 |
| 2.1.2.1 Métodos potencioestáticos. | 30 |
| 2.1.2.2 Polarografía. | 31 |
| 2.1.2.3 Métodos galvanostáticos. | 31 |

| | |
|---|----|
| 2.2 Cronoamperometría. | 32 |
| 2.2.1 Perfil distancia-concentración. | 33 |
| 2.2.2 Ecuación de Cottrell. | 35 |
| 2.2.3 Análisis de los cronoamperogramas. | 38 |
| 2.2.4 Cronoamperometría en semiconductores. | 38 |
| 2.2.5 Cálculo del coeficiente de difusión. | 40 |
| 2.2.6 Complicaciones. | 40 |
| 2.2.7 Importancia. | 41 |

CAPITULO TRES

| | |
|--------------------------|----|
| Desarrollo Experimental. | 42 |
|--------------------------|----|

CAPITULO CUATRO

| | |
|---|----|
| Presentación y Discusión de Resultados. | 49 |
|---|----|

CAPITULO CINCO

| | |
|---------------|----|
| Conclusiones. | 67 |
|---------------|----|

| | |
|---------------|----|
| BIBLIOGRAFIA. | 69 |
|---------------|----|

INDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|----|
| Fig. 1 | Niveles de energía para la interacción de 10^{23} átomos. | 6 |
| Fig. 2 | Diagrama de bandas que muestra la distancia interatómica para un metal, semiconductor y aislante. | 6 |
| Fig. 3 | Representación gráfica del movimiento del hueco. | 9 |
| Fig. 4 | Representación bidimensional de la estructura tetracoordinada del germanio. | 9 |
| Fig. 5 | Modelo de bandas de un semiconductor intrínseco tipo n y tipo p. | 11 |
| Fig. 6 | Diagrama energético de los diferentes tipos de semiconductores. | 11 |
| Fig. 7 | Celda galvánica y electrolítica. | 14 |
| Fig. 8 | Sistema de tres electrodos. | 14 |
| Fig. 9 | Representación energética del doblamiento de bandas. | 18 |
| Fig. 10 | Esquema del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica. | 18 |
| Fig. 11a | Resistencia a 2 terminales caso ideal. | 21 |
| Fig. 11b | Circuito equivalente real del método de 2 terminales. | 21 |
| Fig. 12a | Resistencia a 4 terminales caso ideal. | 23 |
| Fig. 12b | Circuito equivalente real del método de 4 terminales. | 23 |
| Fig. 13 | Representación gráfica de un pulso de potencial. | 33 |
| Fig. 14 | Señal de repuesta corriente-tiempo. | 33 |
| Fig. 15, 16 y 17 | Perfiles de distancia-concentración. | 36 |
| Fig. 18 | Configuración de la pastilladora. | 45 |
| Fig. 19 | Representación de un electrodo semiconductor. | 45 |

| | | |
|---------|---|----|
| Fig. 20 | Representación de la celda de trabajo. | 45 |
| Fig. 21 | Dispositivo utilizado en la técnica de cronoamperometría. | 47 |
| Fig. 22 | Comportamiento de R vs T de sinterizado del TiO_2 . | 51 |
| Fig. 23 | Comportamiento de R vs T de sinterizado del ZnO. | 52 |
| Fig. 24 | Voltamperograma del óxido de zinc iluminado. | 54 |
| Fig. 25 | Comportamiento de C vs t de TiO_2 . | 56 |
| Fig. 26 | Comportamiento de C vs t de ZnO. | 56 |
| Fig. 27 | Cronoamperograma de dióxido de titanio. | 57 |
| Fig. 28 | Diagrama de $\ln C$ vs t de los diferentes pulsos de potencial. | 58 |
| Fig. 29 | Diagrama de las constantes de rapidez de reacción contra el potencial de ZnO. | 59 |
| Fig. 30 | Diagrama para obtener el coeficiente de difusión. | 65 |

INTRODUCCION

En la tierra los depósitos y la disponibilidad de los derivados del petróleo son limitadas. Como consecuencia del crecimiento de la población mundial y el aumento del nivel de vida, se puede calcular que para el año 2030 estarán agotados los yacimientos conocidos actualmente, a menos que se implanten medidas para la utilización más racional de la energía obtenida a partir de éstos energéticos. [5,10]

El consumo mundial de energéticos se compone de un 80% de combustibles fósiles, los cuales se ocupan en procesos no reversibles y además son no renovables y el 20% restante se compone de biomasa (leña y bagazo de caña),hidroenergía, geoenergía y nucleenergía. [23].

En la década de los 70's se presentó la llamada crisis energética que nos llevó a visualizar que a finales del siglo XX el petróleo sería escaso y costoso. Esto nos ha obligado a buscar nuevas fuentes de energía.

Una de estas fuentes es la transformación de la energía solar en energía eléctrica o química, siendo de gran importancia debido a sus características no contaminantes. La única alternativa que viene a la mente es la celda en estado sólido de silicio, pero existen otros sistemas menos conocidos llamados fotoelectroquímicos que están constituidos por uno o dos electrodos de material semiconductor en interfase con un electrolito.

El semiconductor suele ser un monocristal o un policristal, las formas monocristalinas son más eficientes pero de alto costo, por lo que resultaría ineficiente su fabricación a nivel comercial. De tal forma que se han realizado investigaciones para utilizar electrodos de material policristalino, que es de menor costo.

En este trabajo se utilizarán electrodos de óxido de zinc y óxido de titanio de los cuales existen estudios previos de propiedades eléctricas y comportamiento como electrodos semiconductores.

El trabajo realizado en esta tesis, contempla la aplicación de la técnica electroquímica "CRONOAMPEROMETRIA" al estudio de electrodos semiconductores como una herramienta en la determinación de parametros cinéticos y coeficientes de difusión de las especies electroactivas.

La cronoamperometría es un método sencillo que consiste en aplicar un pulso de potencial al electrodo de trabajo en una solución no agitada y registrar la respuesta de corriente en función del tiempo, ha sido útil para determinar mecanismos de reacción, coeficientes de difusión y parámetros cinéticos de reacción..

El estudio de la técnica de cronoamperometría tiene como finalidad considerarla como un método alternativo, observar las ventajas y desventajas que presenta en el estudio de electrodos semiconductores propuestos para ser utilizados en celdas fotoelectroquímicas.

En el primer capítulo se hablará de la teoría de semiconductores, tipos de celdas, resistividad, método de las cuatro terminales, sinterizado.

El segundo capítulo tratará sobre los tipos de técnicas electroanalíticas y la técnica utilizada en este trabajo, la cronoamperometría.

En el tercer capítulo se desarrollará la parte experimental.

El capítulo cuarto y quinto serán de análisis de resultados y conclusiones.

OBJETIVO

Probar la técnica de pulso de potencial, conocida como cronoamperometría, en el estudio de electrodos semiconductores utilizados en celdas fotoelectroquímicas.

CAPITULO UNO.

1.1

SEMICONDUCTORES

[1,2,3,4,7].

1.1.1 Clasificación general.

La mayor parte de los elementos (90%) son sólidos a temperaturas ordinarias. Debido a la importancia de este estado de agregación, para su estudio se clasifican en:

- a) Aislantes (dieléctricos)
- b) Semiconductores
- c) Conductores (metales)
- d) Superconductores

dependiendo de su conductividad eléctrica. En la tabla 1.1 se presentan de acuerdo a su resistencia, que es la presentada por un material al paso de corriente eléctrica y se expresa normalmente en ohm-cm.

1.1.2. Teoría de bandas.

Por medio de la mecánica cuántica, sabemos que para un átomo aislado existen niveles de energía permitidos, son aquellos en donde se pueden encontrar electrones, así como las zonas prohibidas donde no pueden existir. Utilizando el modelo de orbital molecular, cuando se unen dos átomos, se formarán dos orbitales moleculares con energía diferente a la de los orbitales originales. Si pensamos en un orden de 10^{23} átomos, se formarán 10^{23} orbitales deslocalizados con un espaciamiento en los niveles energéticos de 10^{-23} eV, los niveles estarán tan próximos que podemos considerar la región de unión como un continuo. De esta manera, los estados discretos de energía atómica son sustituidos por una región que se denomina BANDA DE ENERGIA. (Fig.1)

Tabla 1.1

Valores de resistividad a temperatura ambiente [13].

| MATERIAL | RESISTIVIDAD (Ω -cm) |
|------------------|------------------------------|
| Aislantes | 10^{10} - 10^{23} |
| Semiconductores | 10^{-4} - 10^{10} |
| Conductores | 10^{-6} - 10^{-4} |
| Superconductores | 0 |

En general, sólo dos bandas de energía se requieren en la descripción de los fenómenos fotoelectroquímicos. La banda de mayor energía todavía ocupada por electrones denominada BANDA DE VALENCIA (BV) y la banda inmediatamente superior BANDA DE CONDUCCION (BC), llamada así porque es una banda esencialmente vacía que provee a los electrones un medio para desplazarse bajo influencia de un potencial eléctrico aplicado.

Cuando la distancia interatómica de equilibrio es tal, que la banda de valencia y conducción se encuentran sobrepuestas, los electrones pueden desplazarse fácilmente y el material presenta alta conductividad, siendo el caso de los metales. (Fig.2)

Por otra parte, en los aislantes, la distancia interatómica es tal que las bandas no se encuentran en contacto y aparece entre ellas una región de energías no permitidas al electrón, esta zona se denomina BANDA PROHIBIDA (BP). (Fig.2).

Los semiconductores se encuentran en una posición intermedia entre los descritos anteriormente, la banda prohibida en los semiconductores tiene un valor entre 0.5 y 3.5 eV. (Fig.2).

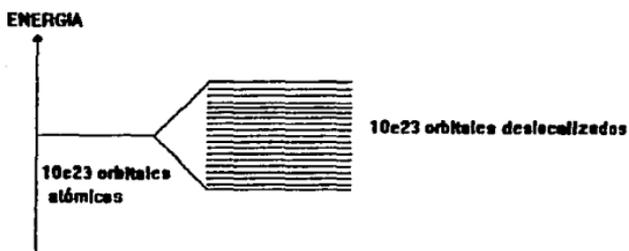


Fig. 1 Niveles de energía para la interacción de 10^{23} átomos.

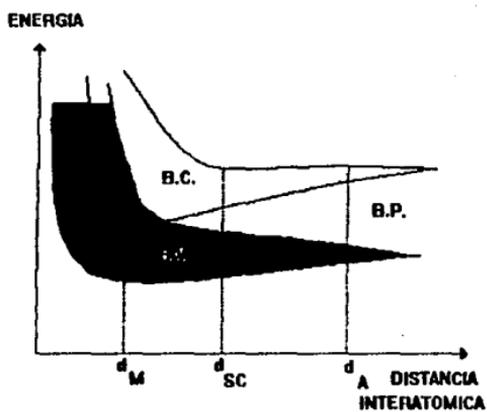


Fig. 2 Diagrama de bandas que muestra la distancia interatómica para un metal, semiconductor y aislante.

1.1.3 Tipos de semiconductores.

Los portadores de carga de un semiconductor son los electrones y los huecos. Se denomina hueco a la carga positiva que se desplaza en la banda de valencia, esta carga positiva se origina cuando un electrón excitado pasa a la banda de conducción dejando en su lugar una ausencia de carga negativa que puede verse como un estado vacante positivo.

El hueco puede ser considerado como una entidad móvil porque al quedar en el lugar del electrón, otro nuevo electrón cubrirá su lugar y así sucesivamente pareciendo que es el hueco el que realmente se mueve. Al proceso global se le conoce como la formación del par electrón-hueco. (fig.3).

1.1.4. Semiconductor intrínseco.

Un semiconductor se denomina intrínseco, cuando los portadores libres (portadores de carga) aparecen en un semiconductor debido únicamente al movimiento de los electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción, resultando obvio que el número de electrones excitados al nivel superior es igual al número de huecos creados en el nivel inferior. La conductividad de estos materiales es muy baja debido a que la concentración de los portadores de carga es muy pequeña. (fig. 4).

1.1.5. Semiconductor extrínseco tipo n y tipo p.

La presencia de ciertas impurezas, en ocasiones introducidas deliberadamente en la red cristalina del semiconductor, puede alterar drásticamente la concentración de portadores de carga y con esto las propiedades del material. El ejemplo más sencillo y ampliamente reportado, consiste en la introducción de un elemento de valencia +3 (In) o +5 (As) en la red tetracoordinada del germanio o el silicio fig. 4. En el diagrama de bandas, la introducción de

impurezas da lugar a la aparición de nuevos estados energéticos dentro de la banda prohibida, que son el nivel de impurezas donadoras o aceptoras.

Se dice que una impureza es aceptora cuando un enlace queda incompleto generándose un hueco o entidad positiva fig. 4b. Es una impureza donadora cuando posee un electrón en exceso, el cual queda débilmente ligado y que al recibir energía térmica o luminosa es capaz de desprenderse y desplazarse libremente por el cristal fig. 4c.

El nivel de estados aceptores se localiza ligeramente por encima del límite superior de la banda de valencia. Los electrones requieren poca energía para trasladarse a este nivel dejando huecos en la banda de valencia. La conductividad del material se realiza básicamente por huecos y se conoce al semiconductor como EXTRINSECO TIPO P O TIPO P. (fig. 5).

El semiconductor se denomina EXTRINSECO TIPO N; cuando la conductividad es esencialmente de tipo electrónico, debido a que el nivel de estados donadores se encuentra por debajo del límite inferior de la banda de conducción y los electrones excitados alcanzan fácilmente el nivel superior de energía convirtiéndose así en portadores libres. (fig. 5).

1.1.6. Función de distribución de Fermi-Dirac.

Nivel de Fermi.

En un sólido, la distribución de los electrones en los diferentes niveles energéticos, esta gobernada por la estadística de Fermi-Dirac. De esta estadística se obtiene la función de distribución de Fermi-Dirac, la cual permite conocer la probabilidad de que cierto nivel energético esté ocupado por un electrón.

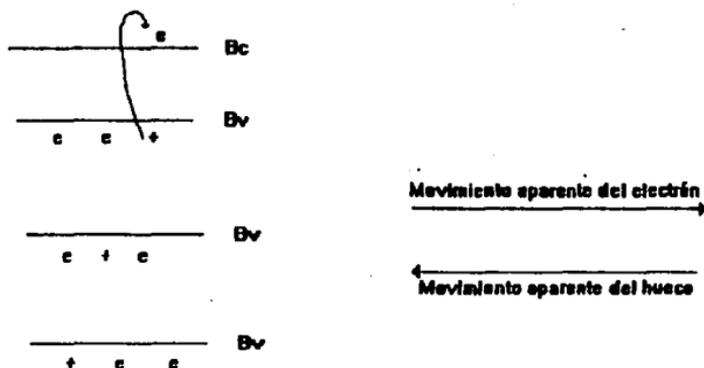


Fig.3 Representación gráfica del movimiento del hueco.

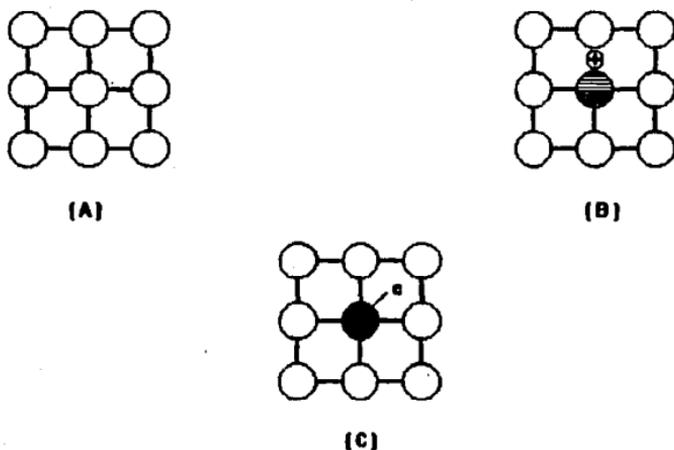


Fig. 4 A) Representación bidimensional de la estructura tetraédrica del germanio. B) El átomo central sustituido por un átomo trivalente de indio. C) El átomo introducido es arsénico.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/KT}} \quad [1]$$

donde $f(E)$ es la probabilidad; E es la energía del nivel del cual se quiere conocer la probabilidad; K es la constante de Boltzman; T es la temperatura y E_f es la energía del nivel de Fermi.

El nivel de Fermi representa el potencial electroquímico de los electrones en el sólido, cabe mencionar que para el nivel de Fermi, la probabilidad de ocupación es exactamente un medio.

En la banda de conducción hay un gran número de niveles energéticos, la probabilidad de ocupación de estos estados es pequeña, por lo que habrá pocos electrones en la banda de conducción, por otra parte, también existen muchos estados energéticos en la banda de valencia, muchos de los cuales están ocupados por electrones, la probabilidad de ocupación de dichos estados es cercana a la unidad.

En un semiconductor intrínseco, donde el número de niveles energéticos es igual en la banda de valencia y en la banda de conducción, además tiene la misma densidad de huecos y electrones, el nivel de Fermi estará localizado exactamente a la mitad de la banda prohibida, como es ilustrado en la fig 6.

En el caso de un semiconductor tipo n, la concentración de electrones en la banda de conducción es mayor que la de huecos en la banda de valencia, el nivel de Fermi se encuentra más cercano a la banda de conducción. Por el contrario, para un semiconductor tipo p, el nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia, como se muestran en la figura 6.

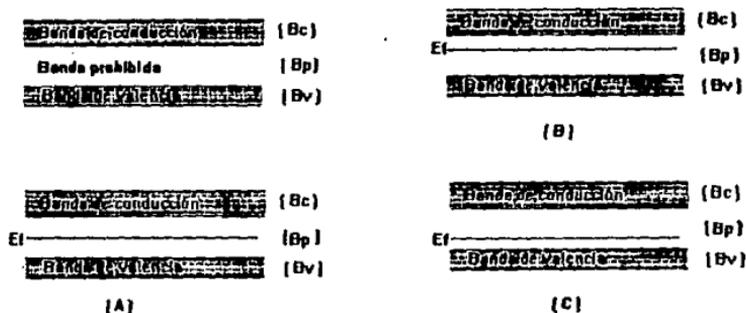


Fig. 5 Modelos de bandas de un semiconductor. a) INTRINSECO, b) TIPO N y c) TIPO P.

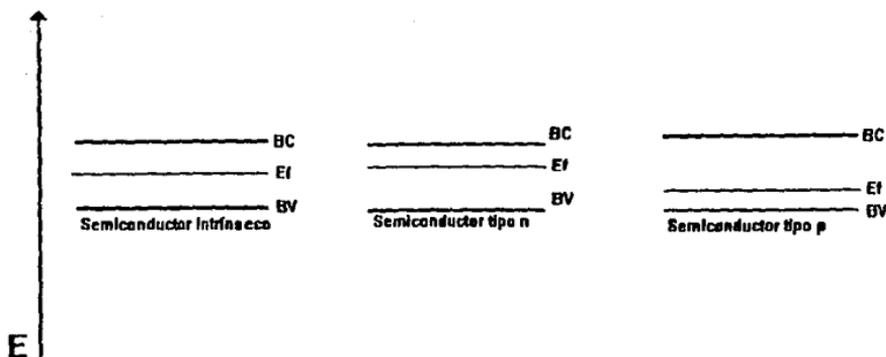


Fig. 6 Diagrama energética de los diferentes tipos de semiconductores.

1.2.

CELDA ELECTROQUÍMICAS

[2,3,6,9,15,27,28]

1.2.1 Clasificación.

Una celda electroquímica se forma cuando 2 electrodos sumergidos en una solución iónica se unen por medio de un contacto externo, se clasifican de la siguiente forma:

Celda galvánica o Pila. Si se emplea para producir energía eléctrica o química a partir de una reacción química. (Fig.7).

Celda electrolítica. Cuando se suministra energía eléctrica de una fuente externa (aplicación de un potencial eléctrico), con el objeto de generar reacciones químicas de óxido-reducción.(Fig.7).

El aspecto principal de una celda electroquímica es la transferencia de carga eléctrica entre materiales con diferentes características. En los conductores metálicos los portadores de carga son únicamente los electrones (conducción electrónica) y en el electrolito la conducción se lleva a cabo por los aniones y cationes (llamada conducción iónica).

1.2.2 Celda de tres electrodos.

Cuando el potencial del electrodo de trabajo es medido con respecto a un electrodo de referencia no polarizable, durante el paso de corriente i , una caída de voltaje igual a iR debe ser incluida en la medida de potencial. R es la resistencia de la solución entre los electrodos, E_{eq} es el potencial de equilibrio, y E aplicado a la celda puede calcularse como:

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{eq}} + iR + \eta \quad [2]$$

donde iR es la caída óhmica de potencial en la solución y η es el sobrepotencial.

Cuando la caída óhmica es pequeña a través de la solución se puede utilizar un sistema de dos electrodos (trabajo y referencia), pero cuando la caída iR es grande, se tiene que utilizar un sistema de tres electrodos.

Se prefiere un arreglo de tres electrodos: Auxiliar, de Trabajo y de referencia (Fig.8) ya que en experimentos donde se tiene una densidad de corriente alta, se puede presentar una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia.

El electrodo auxiliar no debe afectar al electrodo de interés, generalmente se utiliza un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis.

El electrodo de referencia se sitúa normalmente en un compartimiento separado y se conecta a la celda mediante un puente salino, que puede contener la misma solución que el sistema a investigar. Este electrodo debe tener un potencial estable y reproducible y que pase una cantidad imperceptible de corriente a través de él para que su potencial permanezca constante.

La corriente medida es aquella que pasa por los electrodos de trabajo y auxiliar. El potencial del electrodo de trabajo se mide con respecto al electrodo de referencia. Para evitar en lo posible la caída óhmica de potencial provocada por la solución que se encuentra entre los electrodos de trabajo y referencia, el extremo de este último se coloca lo más cerca posible al electrodo de trabajo.

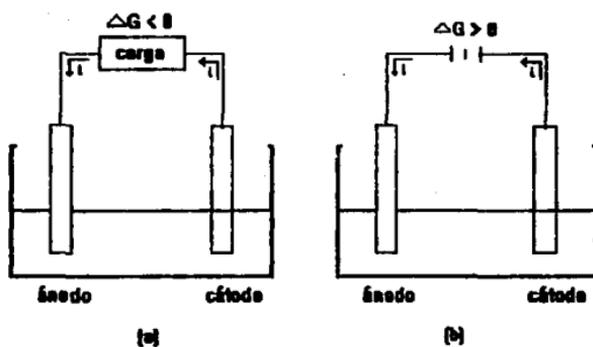


Fig.7 Representación de (a) célula galvánica, (b) célula electrolítica.

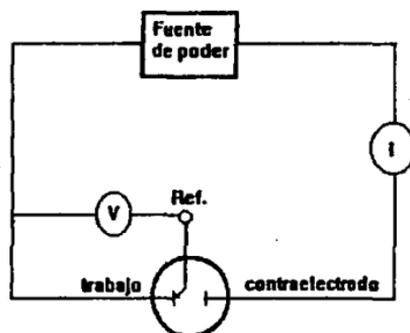


Fig.8 Sistema de 3 electrodos.

1.2.3. *Sistemas fotoelectroquímicos.*

A estos sistemas se les llama comúnmente *celdas de potencial de unión líquida o celdas fotoelectroquímicas de unión líquida (PEC)* porque involucran interfases sólido-líquido (electrodo-electrolito).

Estan constituidas esencialmente por los mismos elementos de una celda electrolítica, pero la diferencia básica estriba en que uno o ambos de los electrodos son de material semiconductor.

1.2.4 *Interfase semiconductor - electrolito.*

Todos los fenómenos que ocurren en los sistemas fotoelectroquímicos estan basados en la formación de la interfase semiconductor-electrolito.

Las concentraciones comunmente usadas en una disolución de electrolito disociado en un disolvente acuoso o no acuoso son del orden de 0.001 a 1.0 M., lo que significa que, aún para el caso de la solución más diluida, se tienen 10^{20} iones/cm³. Por lo tanto, en las uniones semiconductor-electrolito, este último impone su nivel de Fermi ya que la concentración de electrones libres y huecos, a temperatura ambiente para el germanio es aproximadamente de 10^{13} /cm³ y en el silicio de 10^{10} /cm³ mientras que para un metal es del orden de 10^{22} /cm³. [3]

El nivel de Fermi en un electrolito no existe como tal. Esta asignación es convencional ya que no puede existir el electrón libre en el electrolito, no se puede establecer en forma rigurosa la energía de Fermi. Se considera el nivel de Fermi como el potencial electroquímico del par redox (potencial redox).

Al poner en contacto el semiconductor con el electrolito se establece una interfase, donde el equilibrio consiste en

igualar los niveles de Fermi. La posición relativa del nivel de Fermi respecto a las bandas de valencia y conducción permanecerá inalterada fuera de la región de carga espacial. Se denomina región de carga espacial a la región cercana a la interfase donde se genera un campo eléctrico, éste se representa por un doblamiento de bandas como se muestra en la fig.9. Este doblamiento genera una barrera energética que se opone a la libre transferencia de carga y es denominada *barrera de Schottky*. Esta barrera permite el flujo de carga en un sentido, pero lo impide en el otro.

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

a) Formación de una región de acumulación: En la región de carga espacial aumenta la concentración de portadores mayoritarios respecto a la concentración en el interior del semiconductor.

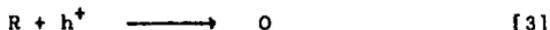
b) Formación de una capa de empobrecimiento: La concentración de portadores mayoritarios disminuye en la región de carga espacial.

c) Formación de una región de inversión: Los portadores minoritarios se acumulan en la zona de carga espacial, volviéndose mayoritarios, cambiando de esta manera las características del material.

1.2.5. EL SEMICONDUCTOR BAJO ILUMINACION.

En el semiconductor tipo n, cuando por efecto de la iluminación se forma un par electrón-hueco, el campo eléctrico favorece la separación, desplazándose el electrón hacia el seno del material a través de la banda de conducción y el hueco hacia la superficie, a través de la banda de valencia. Si la solución contiene especies reductoras (R), cuyo potencial estandar de óxido-reducción, al convertirse a

la escala absoluta serán oxidadas por los huecos provenientes del semiconductor.



Por otra parte, el electrón excitado podría transferirse a través de un contacto adecuado hacia el contraelectrodo (metálico o semiconductor) donde alguna especie O pudiera ser reducida. (Fig.10).



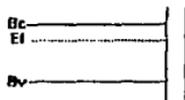
Las celdas constituidas con un semiconductor tipo p funcionan de forma similar. Al generarse los pares electrón-hueco, son los electrones los que se desplazan hacia la superficie y la atraviesan para reducir a las especies en solución con potenciales de óxido-reducción inferiores al nivel mínimo de la banda de conducción. (Fig.10).

Por lo anterior se concluye que la luz promueve fotorreducciones en semiconductores tipo p, y fotooxidaciones en semiconductores tipo n.

De esta manera la combinación, de un semiconductor y un contraelectrodo metálico sumergidos en un electrolito, constituiría la celda fotoelectroquímica, en la que la luz proveería de la energía necesaria para la reacción. Tal como se presenta en la figura 10.

Para obtener la máxima potencia se debe minimizar la resistencia interna de la celda. Si la velocidad de difusión o el transporte por convección son bajos, puede presentarse problemas relacionados con la polarización por concentración de los electrodos.

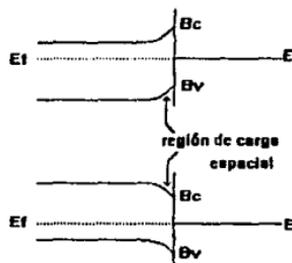
Semiconductor tipo n



Semiconductor tipo p

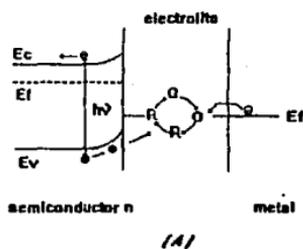


(a)

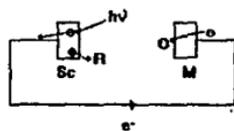


(b)

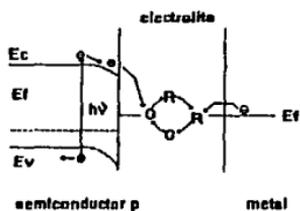
Fig. 9 Representación energética del doblamiento de bandas. a) antes del contacto. b) después del contacto.



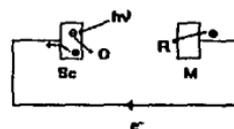
(A)



(C)



(B)



(D)

Fig.10 Esquema del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica. (a) semiconductor como ánodo. (b) semiconductor como cátodo. (c) configuración de la celda de fotooxidación. (d) configuración de la celda de fotoreducción.

Una característica importante es que el electrolito debe ser transparente, con el objeto de que no absorba dentro del intervalo en el cual la hace el semiconductor.

1.2.6. Tipos de celdas fotoelectroquímicas.

Las celdas fotoelectroquímicas pueden transformar directamente la energía luminosa en electricidad, pero también pueden ser diseñadas para promover reacciones químicas y almacenar así la energía luminosa en los productos de reacción. Estas celdas se clasifican en tres tipos:

1) Celdas autorregeneradas: Llamadas también fotovoltáicas de unión líquida. Son aquellas que transforman la energía luminosa en eléctrica, sin cambio neto en las especies químicas presentes. El principio de estos sistemas es que las especies que se reducen en el cátodo son reoxidadas en el ánodo, por lo que el potencial generado en el circuito es únicamente debido a la energía luminosa incidente.

2) Celdas fotoelectrosintéticas: Son sistemas en que la energía luminosa se utiliza para generar una reacción química en la que se obtienen productos de mayor energía que los reactivos iniciales (conversión y almacenamiento simultáneos).

3) Celdas fotoelectrocatalíticas: En estas celdas se utiliza la energía luminosa absorbida por el electrodo semiconductor como un catalizador para acelerar la reacción.

1.3.

METODO DE CUATRO TERMINALES

[11]

El comportamiento de la resistividad eléctrica es una característica de cada material. En un metal la resistencia

es debida a la dispersión de los electrones que se mueven, bajo la acción de un campo eléctrico, a través de la red cristalina. La resistencia depende de la temperatura, presión, impurezas y el estado físico del material (por ejemplo tratamientos térmicos). Los metales aumentan su resistividad al aumentar la temperatura, en cambio los semiconductores disminuyen su resistividad al aumentar la temperatura.

A continuación se presenta una discusión de las principales factores que afectan a la medición de resistencia de materiales sólidos a temperatura ambiente por el método a dos terminales y se justifica el método de 4 terminales.

La observación experimental de la relación de la densidad de corriente J con el campo eléctrico E , a temperatura constante, es:

$$J/E = 1/\rho \quad [5]$$

donde ρ es la resistividad eléctrica.

Si se aplica una corriente I a un conductor uniforme, de sección transversal A y de longitud L , se produce una caída de potencial V (fig.11a), entonces

$$J/E = \frac{I/A}{V/L} = 1/\rho \quad \text{entonces } V/I = \rho L/A = R \quad [6]$$

con V en volt, I ampere, y ρ en ohm cm. R es la resistencia eléctrica en ohm.

El circuito equivalente de la fig.11a se observa en la fig.11b, en donde R es la resistencia de la muestra. Z_V , Z_1 son las impedancias de los cables. R_V , R_1 son las resistencias del voltmetro y la fuente de corriente, respectivamente. R_C es la resistencia al contacto entre los cables y la muestra.

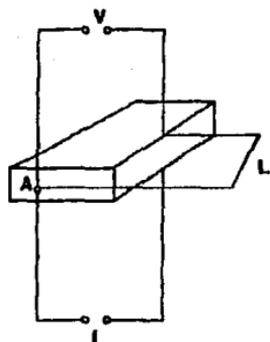


Fig.11a Resistencia a 2 terminales
caso ideal.

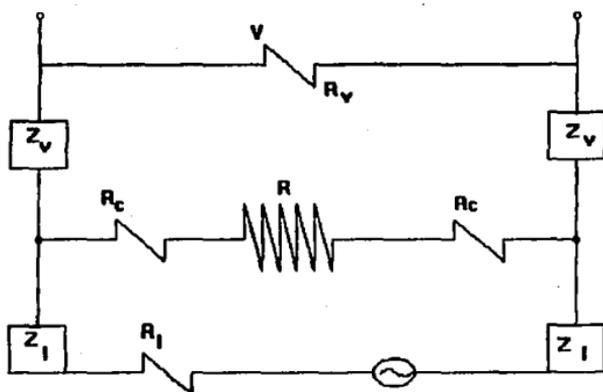


Fig.11b Circuito equivalente real del método de 2 terminales.

A partir del circuito equivalente se concluye que la resistencia medida es $R+2R_C$, esto es que la medición es correcta sólo en el caso que $R \gg R_C$.

La resistencia de contacto resulta de oxidación, corrosión, esmalte residual sobre el alambre y la muestra o exceso de solvente en la pintura para soldar. Esto provoca la formación de barreras de Schotky y trae como consecuencia que al disminuir la temperatura, R_C tiende a incrementarse y como R es baja, entonces la medición es errónea. En este caso se utiliza la técnica de 4 terminales.

La técnica de 4 terminales se presenta esquemáticamente en la fig.12a, ahora L es la distancia de separación entre las puntas de voltaje y entonces permanece válida la ecuación 6. El circuito equivalente se observa en la fig.12b, como puede observarse los problemas de resistencia de contacto se superan utilizando la técnica de 4 terminales, básicamente consiste en separar alambres de corriente y voltaje.

La resistencia R que se determina con este método es la resistencia de la parte de la muestra que está entre los dos contactos en donde los alambres de voltaje hacen contacto con ella. La resistencia de contacto no se puede medir.

En términos generales, este método provee de mediciones correctas si se cumplen las condiciones siguientes:

$$R_i, R_V \gg R, R_C, |Z_i|, |Z_V|, \quad [7]$$

se describe por impedancias para métodos de corriente alterna. En casos de corriente continua Z_i y Z_V son las resistencias de los alambres de corriente y voltaje.

Adicionalmente:

$$\phi(Z_i), \phi(Z_V) \sim 0 \quad [8]$$

esto significa no tener efectos capacitivos.

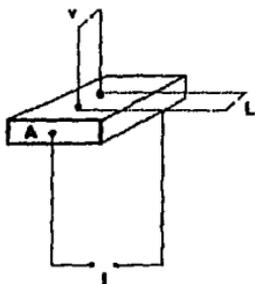


Fig. 12a Resistencia a 4 terminales en el caso ideal.

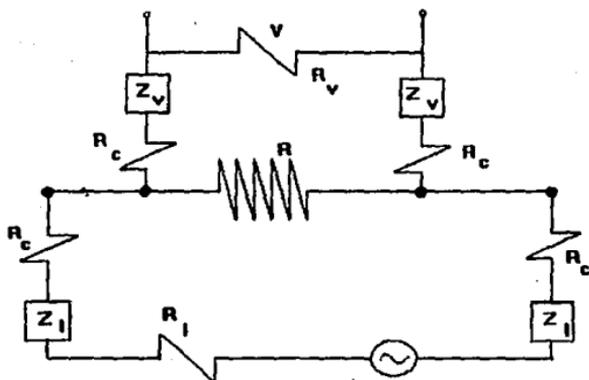


Fig. 12b Circuito equivalente real del método de 4 terminales.

Las condiciones 7 y 8 deben cumplirse para cualquier temperatura, corriente y frecuencia.

El método AC no solamente determina magnitudes de corriente y voltaje sino también sus fases. Este método se utiliza para muestras con resistencia muy baja y cuando se desea eliminar la disipación térmica. Entonces la resistividad de una muestra queda determinada por: VA/IL .

En el caso que se cumplan las condiciones 7 y 8, la medición de los valores de A y L determina el grado de precisión del método. En realidad existen factores que limitan encontrar estas dimensiones óptimas, como la cantidad de muestra disponible así como sus propiedades químicas y metalúrgicas (dureza, homogeneidad y reactividad).

1.4.

SINTERIZADO

[13,15]

Se denomina sinterización al proceso de unión de los polvos finos o fibras en cuerpos de mayor o menor densidad. Usualmente este proceso está acompañado en un incremento en la conductividad, resistencia mecánica, ductilidad y en varios casos, la densidad.

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

Una de las variables que influyen en la conducta de las partículas de polvo durante la sinterización es la adaptabilidad de un material, debido a que la fabricación por sinterizado depende de las propiedades de el polvo, el modo de manufactura y de que si el material puede obtenerse en esta forma.

Las propiedades importantes de los polvos en esta etapa son: el tamaño, la distribución de tamaños, la forma, la compresibilidad, la pureza y la densidad aparente.

La preparación del sinterizado comprende el prensado y consolidación del polvo a fin de colocar las partículas adyacentes en contacto íntimo y la rotura de las capas superficiales. Durante esta operación se debe tomar en cuenta el nivel de presión, la fricción causada en las paredes del dado, las tensiones de la expulsión y las características del endurecimiento por trabajo.

El cambio de propiedades durante la sinterización es una consecuencia de la modificación del tamaño, forma y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se aproxima a un punto en el que se produce un transporte de masa. La temperatura involucrada está próxima a la recristalización del material básico.

1.5.

PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES

[8,13,15,25,26]

1.5.1. DIOXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio (TiO_2) con peso molecular de 79.9 g, se encuentra en la naturaleza en forma de minerales como: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal), brookita (ortorrómbica), ilmenita (FeTiO_2) y perouskita (CaTiO_2). Los tres óxidos más conocidos son el rutilo, anatasa y brookita. La anatasa y la brookita son formas monotrópicas y se transforman en rutilo estable a una velocidad que aumenta con la temperatura, en presencia de fundentes adecuados se encontró que la anatasa y la brookita se convertían en rutilo a temperaturas de 400-500 C.

Las tres formas cristalinas del dióxido de titanio se encuentran en la naturaleza, pero sólo la anatasa y el rutilo se producen industrialmente. En el proceso de fabricación se controla la formación de las especies cristalinas.

Casi todos los óxidos de titanio pueden ser preparados por la combinación directa de titanio metálico 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.

La anatasa y el rutilo se caracterizan por sus altos índices de refracción, que son la causa de su gran opacidad y su alto poder de cubrimiento en relación de otros pigmentos blancos. Además, el dióxido de titanio es extraordinariamente estable a temperaturas ordinarias. Es relativamente insoluble en agua, ácidos inorgánicos diluidos, ácidos orgánicos y álcalis diluidos. Solamente son solubles en ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico concentrados y calientes. Un calentamiento prolongado del mineral lo hace más insoluble. Puede fundirse con bismuto de potasio o carbonatos para formar titanatos alcalinos.

Bajo el nombre de blanco de titanio, el óxido tiene cierta aplicación comercial como pigmento blanco. Las formas que se encuentran en la naturaleza son generalmente coloreadas, incluso negras, debido a la presencia de impurezas como el hierro. La anatasa y el rutilo son polvos cristalinos de apariencia terrosa opaca, el primero de color blanco y el segundo amarillento y tienen buena adherencia al pastillado.

En la tabla 1.2 se muestran algunas propiedades físicas para los tres minerales de dióxido de titanio.

La fuente natural más importante de dióxido de titanio es el rutilo. Los depósitos de rutilo más importantes a escala comercial se encuentran en Florida, Quebec y Australia.

Debido a sus propiedades, el TiO_2 se encuentra dentro de los materiales óxidos semiconductores, con un intervalo de energía de 3.1eV de banda prohibida. A pesar de que el

desarrollo del óxido de titanio ha tenido variaciones, se ha utilizado desde hace muchos años y se sigue utilizando como semiconductor y fotocatalizador debido a su estabilidad y respuesta que presenta al ser iluminado.

El TiO_2 se usa como tal o en mezclas del 70% a 50% de sulfato de calcio en industrias de pinturas, papel, plástico, caucho, cerámica, esmaltes de porcelana y otras aplicaciones. El uso importante está en los compuestos de tipo electrónico. En las instalaciones de radio y T.V. se usa mucho los condensadores de TiO_2 .

1.5.2 OXIDO DE ZINC.

El óxido de zinc se presenta en la zinata o mena roja de zinc, y del 7 al 12% de óxido de zinc de manganeso. Se puede encontrar en forma de cristales rojos o amarillos-naranjas de forma hexagonal o bien en masas granulares.

El óxido de zinc es un polvo blanco cuando está finamente dividido, a temperatura ambiente, sublima a temperaturas mayores de $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, su densidad específica es de 5.68.

Es clasificado como compuesto no estequiométrico, es decir; tiene el 0.033% de exceso en su estequiometría, este exceso de zinc es porque los iones Zn^{2+} existen en sitios intersticiales, esto se observa por el gran tamaño del ion oxígeno con respecto al del Zn. Tiene una estructura hexagonal.

Estos defectos son los que lo hacen un semiconductor tipo n, se forma un nivel donante de 0.05eV cercano a la banda de conducción, mientras que de estudios ópticos se ha establecido que el ancho de la banda prohibida es de 3.3eV. Tiene una conductividad eléctrica entre 10^{-7} y 10^3 cm/s.

El óxido de zinc es un material anfótero, reacciona con ácidos para formar sales de zinc y con álcalis fuertes para

formar sales incoloras y de sabor desagradable, es prácticamente insoluble en el agua 23600 partes de agua por una de óxido de zinc, es soluble en ácido acético y ácidos minerales diluidos, en amoníaco su dilución es total.

Se utiliza como acelerador de elastómeros, como cemento dental, en manufactura de vidrios, en la industria electrónica, tiene aplicación en la oxidación fotocatalítica de hidrocarburos.

Tabla 1.2

Propiedades físicas de los minerales de titanio

| PROPIEDAD | ANATASA | RUTILO | BROOKITA |
|---|------------|-------------------------|-------------|
| Sistema cristalino | Tetragonal | Tetragonal | Ortorrómico |
| Pto. Fusión (C) | | 1825 | |
| Peso específico | 3.9 | 4.27 | 4.13 |
| Indice refracción | 2.52 | 2.72 | 2.63 |
| Dureza (escala Mohs). | 5.5-6. | 7-7.5 | 5.5-6 |
| Calor Específico (cal/ c g) | 0.169 | 0.169 | |
| Cte. Dieléctrica media | 48 | 114 | 78 |
| Conductividad eléctrica en aire (mho/cm) a temperatura ambiente | | 10^{-13} - 10^{-14} | |
| a 500 C | 5.5 x 1 | | |
| a 1200 C | | 0.12 | |

CAPITULO 2

2.1.

METODOS ELECTROANALITICOS

[9,29]

2.1.1

MÉTODOS ESTACIONARIOS

Consisten en imponer al electrodo de trabajo un potencial o una corriente constante y observar la variación con el tiempo de la corriente o potencial resultantes, respectivamente. Al cabo de cierto tiempo se alcanzarán valores estacionarios de respuesta. Existen dos métodos directos, el primero consiste en fijar el potencial y registrar la intensidad de corriente correspondiente en estado estacionario, este método es llamado método potencioestático. La curva correspondiente se denomina curva potencioestática. El segundo, llamado método galvanostático, se opera a corriente constante y se mide el potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia utilizado. La curva se llama curva galvanostática.

El método indirecto, conocido también como método de interrupción, se suele emplear para el estudio de sistemas que presentan altas caídas óhmicas de potencial.

2.1.2

Métodos no estacionarios.

Los métodos estacionarios permiten estudiar la cinética de un gran número de procesos de electrodo. Sin embargo, al aplicar un potencial o corriente al electrodo, los cambios no se producen instantáneamente y las variaciones resultantes de la corriente o potencial, respectivamente, con el tiempo nos proporcionarían información adicional sobre la cinética del proceso de electrodo.

Por medio de los métodos no estacionarios se puede estudiar la evolución del sistema hacia el estado estacionario. Estos métodos siguen la variación de un parámetro eléctrico con respecto al tiempo. La elección del parámetro depende del problema a estudiar. Se dividen en 3 tipos:

- 1.- METODOS POTENCIOSTATICOS
- 2.- POLAROGRAFIA
- 3.- METODOS GALVANOSTATICOS

2.1.2.1. Métodos potenciostáticos.

El parámetro eléctrico es la señal de potencial, el método más sencillo consiste en la aplicación de un pulso de potencial al electrodo y el registro de la corriente resultante. Este procedimiento se conoce como *cronoamperometría*.

A veces la respuesta al pulso de potencial se sigue en función de la carga que pasa por el electrodo. Este método se denomina *cronocoulombimetría*, su aplicación a estudios cinéticos es muy útil cuando la racción de transferencia de carga viene precedida por la adsorción de especies reaccionantes sobre el electrodo.

Cuando la señal aplicada al electrodo es un doble pulso de potencial, el método se conoce como *cronoamperometría de pulso doble de potencial*, si se aplica una función de potencial rectangular, es decir, con pulsos repetitivos, este método se denomina *cronoamperometría cíclica*.

La señal aplicada es una variación lineal de potencial impuesto al electrodo y se determina la corriente correspondiente, permite obtener la curva de intensidad de corriente-potencial. El método se suele denominar *voltametría* o *voltametría de variación lineal*. También se puede aplicar

al electrodo una variación lineal cíclica de potencial, de modo que el potencial vuelve a su valor original. Este método se conoce como *voltametría cíclica*, tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de reacción y detectar la presencia de productos intermedios.

2.1.2.2. Polarografía

Este método se basa en la interpretación de las curvas intensidad de corriente-potencial obtenidas mediante un electrodo de gotas de mercurio, esta curva de polarización se denomina polarograma. El método polarográfico permite estudiar procesos electródicos más complejos, tales como reacciones químicas anteriores, posteriores o simultáneas a la reacción de transferencia de carga, procesos con reacciones químicas que regeneran la especie electroactiva original y procesos de adsorción acoplados a la reacción del electrodo.

2.1.2.3. Métodos galvanostáticos

Los métodos galvanostáticos se basan en la imposición brusca de una corriente al electrodo y la determinación del potencial en función del tiempo.

Al aplicar un pulso de corriente al electrodo de trabajo, el potencial de dicho electrodo se desplaza de su valor de equilibrio durante el paso de corriente. Este método se conoce como *cronopotenciometría* y mide la variación con el tiempo del potencial del electrodo de trabajo.

Quando se aplica un doble impulso de corriente al electrodo se denomina *cronopotenciometría de doble pulso de corriente*. Si se aplica al electrodo una señal consistente en

pulsos repetitivos de corriente. El método se denomina *cronopotenciometría cíclica*.

Al aplicar un pulso de carga al electrodo de trabajo. Este método se conoce como *cronopotenciometría de pulso de carga o método coulombstático* [8]. En realidad no se trata de un método galvanostático, pero se incluye porque también se basa en la determinación de la variación del potencial del electrodo con el tiempo.

2.2.

CRONOAMPEROMETRIA

[1,9,16,18,21,29]

La señal de excitación de cronoamperometria es un pulso de potencial , como se presenta en la fig 13.

Los pulsos de potencial del electrodo de trabajo van de valores en los cuales no pasa corriente, llamado potencial inicial (E_i), al potencial E_B donde la concentración de la especie electroactiva es efectivamente cero, puede ser mantenido hasta el final del experimento o pasar a un potencial final (E_f) despues de un tiempo t , a este experimento se le conoce como cronoamperometría de doble pulso de potencial. Fig 13.

La repuesta del sistema es la corriente medida en función del tiempo, un típico cronoamperograma es ilustrado en la figura 14.

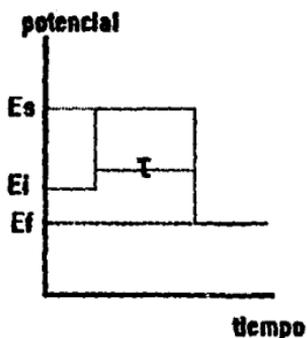


Fig. 13 Representación gráfica de un pulso de potencial.

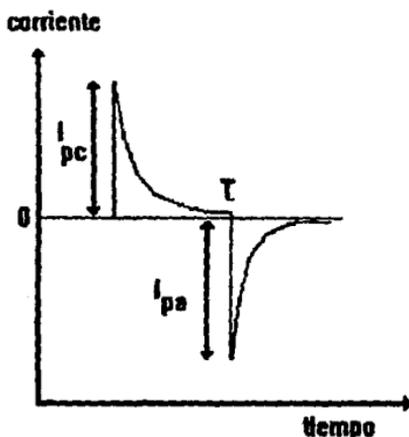


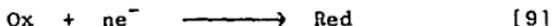
Fig. 14 Señal de respuesta corriente-tiempo.
cronoamperograma.

2.2.1. Perfil Distancia - Concentración.

Para entender las formas de los cronoamperogramas se requiere la consideración de los perfiles distancia-concentración para un pulso de potencial. El concepto importante es la difusión controlada en la oxidación o reducción. Consideramos un electrodo planar inmerso en una solución no agitada que contiene a Ox como única especie

electroactiva, (fig.15). La función de excitación que es impuesta a través de la interfase electrodo-electrolito consiste en un pulso de potencial de un valor inicial (E_i), en el cual no ocurre reacción.

El valor del segundo potencial es tal que Ox en la superficie del electrodo es instantaneamente reducido a Red, representado en la siguiente reacción:



Ox se difunde tan rapidamente al electrodo y es convertido a Red. Así la velocidad de agotamiento de Ox y la consecuente velocidad de formación de Red son ambos controlados solo por la velocidad de difusión de Ox a la superficie del electrodo por la influencia de un gradiente de concentración. Este agotamiento de Ox y acumulación de Red como una función del tiempo es representado por la figura 16, por los perfiles distancia-concentración para las dos especies a diferentes tiempos siguiendo la aplicación del pulso de potencial.

La duración del pulso de potencial es usualmente determinado por el tipo de información que el experimentador desee del sistema en particular. El tiempo puede variar desde un pequeño tiempo como 10 μs a tiempos de varios segundos. El tiempo mínimo es limitado por la capacidad del potencióstato al cargar el electrodo, mientras que el tiempo máximo es determinado por el impulso inicial de las vibraciones o gradientes de densidad.

El pulso de potencial E_g se termina generalmente, por un cambio del potencial a un valor final E_f , en el cual Red regresa a Ox. Si este potencial final es suficientemente positivo, la concentración de Red en la superficie del electrodo tiende a ser cero. Red se difunde al electrodo donde es consumido y regresa a su forma oxidada, la especie

original en solución, todo Red originalmente generado no regresa a Ox a menos que el potencial sea mantenido por un tiempo considerable.(fig.17).

La corriente catódica inicial decae rápidamente conforme Ox es agotado en la superficie del electrodo. La forma y amplitud de la respuesta corriente-tiempo es determinado por:

a) La cantidad de especie Red generadas durante el tiempo de electrólisis.

b) Algún factor que tienda a cambiar la cantidad de Red, como lo es la difusión de Red lejos de la superficie del electrodo, alguna inestabilidad química de Red o alguna adsorción de Red sobre la superficie del electrodo.

2.2.2. Ecuación de Cottrell.

La carga Q que pasa a través de la interfase es relacionada como la cantidad de material que ha sido convertida y la corriente i es la rapidez instantánea donde ocurre la conversión. La corriente se define físicamente como la razón de flujo de carga; por lo tanto,

$$Q = nFN \quad [10]$$

donde N es el número de moles convertidos y la corriente instantánea a un tiempo t es:

$$i_t = (dQ/dt)_t = nF(dN/dt)_t \quad [11]$$

La rapidez de conversión dN/dt , es directamente proporcional al área del electrodo y al flux de material del electrodo como se describe por la derivada de la primera ley de Fick.

$$i_t = nFAD_0 \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0, t} \quad [12]$$

PERFILES DISTANCIA - CONCENTRACIÓN



Fig. 15. Condiciones iniciales, antes del pulso de potencial.

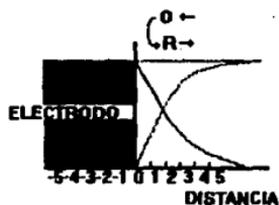


Fig. 16. Perfiles de O (línea punteada), R (línea continua). Una vez aplicado el pulso de potencial.

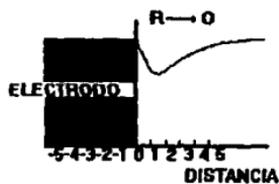


Fig. 17. Perfil de la reacción de oxidación de R a O cuando el pulso de potencial pasa de E_s a E_f .

donde

i_t [=] la corriente al tiempo t , A
 n [=] número de electrones, eq/mol
 F [=] Cte de Faraday, 96485 C/eq
 A [=] area del electrodo, cm^2
 C [=] concentración de Ox, mol/cm^3
 D [=] coeficiente de difusión de Ox, cm^2/s
 t [=] tiempo, s
 x [=] distancia del electrodo, cm

El producto $(\partial c_o / \partial x)_{x=0, t}$ es el flux o el número de moles de Ox difundándose por unidad de tiempo por unidad de área de electrodo con unidades de $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. Dado que es la caída del perfil distancia-concentración para la especie Ox en la superficie del electrodo a un tiempo t , el comportamiento esperado en el descenso de los perfiles presentados en la figura 16. Los perfiles observados para Ox a $t=0$ revelan una disminución en el declive con respecto al tiempo, lo que significa un decremento en la corriente. La corriente decae de un valor esperado del ∞ a $t=0$, la corriente se aproxima a cero conforme el tiempo crece, este fenómeno lo describe la ecuación de Cottrell para un electrodo planar.

$$i_t = nFAC_o D^{1/2} / (\pi^{1/2} t^{1/2}) = K t^{1/2} \quad [13]$$

La ecuación de Cottrell expresa que el producto $i t^{1/2}$ debería ser una constante K para una reacción con difusión controlada en un electrodo planar. Las desviaciones de esta constancia pueden ser causadas por un número de situaciones, tales como, convección de la celda, bajo cargado del electrodo de trabajo durante el proceso del pulso de potencial incluyendo la difusión no planar. Para cada uno de estos casos la variación de $i t^{1/2}$ vs t es una característica del sistema.

Se nota que los efectos de agotamiento de las especies electroactivas cerca de la superficie se caracteriza por una función inversa del $t^{1/2}$.

2.2.3. Análisis de cronoamperogramas.

El análisis se realiza a partir de la ubicación y medición de los siguientes parámetros.

- a) Pico de corriente catódica.
- b) Pico de corriente anódica.

Estos parámetros se ilustran en la figura 14.

2.2.4. Cronoamperometría en semiconductores.

La reversibilidad de una reacción en un semiconductor depende de la recombinación de los pares electrón-hueco, por medio de las especies electroactivas en solución. Las reacciones de electrodo se llevan a cabo por los huecos en la banda de valencia, los cuales tienen energía potencial alta por lo que no se requiere de un sobrepotencial, en comparación con un electrodo metálico. Por lo que la constante de rapidez de la reacción de oxidación k_f no puede ser expresada en forma general. Se considera que los procesos de electrodo comienzan por los estados de interfase o superficie que se encuentran localizados en la banda prohibida. Si el proceso de transferencia del electrón o hueco se realiza por los estados de superficie, las constantes de rapidez de las reacciones de oxidación y reducción k_f y k_b respectivamente, pueden ser expresados de la siguiente forma.

$$k_f = k^0 \exp [(\alpha n F / RT) (E - E^0)] \quad [14]$$

$$k_b = k^0 \exp [(-(1 - \alpha) / RT) (E - E^0)] \quad [15]$$

donde k^0 es la constante de rapidez estandar, α es el coeficiente de transferencia y E^0 es el potencial formal.

Considerando las concentraciones de R y O como $C_R(x,t)$ y $C_O(x,t)$ respectivamente, tomando $x=0$ a la superficie del electrodo y $t=0$ como el tiempo en el cual el pulso de potencial es aplicado. Dado que O es el producto de la oxidación de R, la concentración de O es cero a $t=0$ y $x \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} C_O(x,0) &= 0 & , & & C_R(x,0) &= C_{RO} \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,0) &= 0 & , & & \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,0) &= C_{RO} \end{aligned} \quad [16]$$

donde C_{RO} es la concentración en el bulto de la solución de los iones R. La corriente inicial $I(0)$ esta dada por:

$$I(0) = nFAk_f C_{RO} \quad [17]$$

Cerca de la condición de banda plana, un electrón es transferido de la banda de conducción a los estados superficiales y la reacción de electrodo puede ser estimada como reversible, aplicando la cantidad θ para casos reversibles:

$$\theta = C_R(0,t)/C_O(0,t) = \exp[-nF/RT*(E-E^0)] \quad [18]$$

donde $\theta=0$ si $E \gg E^0$. La corriente $I(t)$ para cualquier tiempo t esta representada por:

$$I(t) = nFAD^{1/2} C_{RO} / [\pi^{1/2} t^{1/2} (1 + \xi \theta)] = I_d(t) / (1 + \xi \theta) \quad [19]$$

$I_d(t)$ es la corriente Cottrell, D_R es el coeficiente de difusión de la especie reducida, D_O es el coeficiente de difusión de la especie oxidada y $\xi = (D_R/D_O)^{1/2}$, por lo general es asumido como 1.

2.2.5. Cálculo del coeficiente de Difusión.

Una vez analizado el cronoamperograma, se procede a la determinación del coeficiente de difusión, existen diferentes métodos para su cálculo, dependiendo del tipo de difusión que se lleva a cabo en el proceso, en este caso, se consideró difusión lineal, de acuerdo a la geometría del electrodo, y los coeficientes de difusión se determinan a través de la gráfica de $it^{1/2}$ vs $t^{1/2}$. La ecuación de Cottrell predice que el producto $it^{1/2}$ es una constante, conociendo la concentración C y el área del electrodo A , la cual es medida físicamente.

$$D^{1/2} = (it^{1/2})_{t=0} \pi^{1/2} / nFAC \quad [20]$$

Con el uso de esta ecuación podemos determinar el coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

2.2.6. Complicaciones.

Efecto de Reacciones Cinéticas.

El efecto de un proceso cinético precediendo un electroquímico es reducir la corriente observada a un valor menor que el precedido por la ecuación de Cottrell. El valor de la constante para la reacción precedida, o de transferencia de carga, pueden ser obtenidos de una gráfica adecuada de dichos datos.

Efecto de Adsorción.

El efecto de adsorción, o de otros procesos tales como la nucleación es el de reducir los picos sobre las curvas corriente-tiempo. La integración mínima entre los picos puede producir la carga asociada con el proceso responsable de los picos.

2.2.7 *Importancia.*

Los procesos electroquímicos se encuentran en muchas áreas, tales como las síntesis industriales, los estudios de corrosión, la experimentación fisiológica y la investigación de las bacterias. La cronoamperometría es una técnica que podría ser utilizada como una herramienta más para el estudio de estos procesos electroquímicos y la determinación de propiedades de electrodos semiconductores por ser una técnica sencilla y aplicaciones ya mencionadas.

CAPITULO TRES**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El presente capítulo trata de la forma en que se llevará a cabo la parte experimental dividido en los siguientes puntos:

- 1.- Elaboración de las pastillas.
- 2.- Sinterizado.
- 3.- Medición de la resistencia.
- 4.- Elaboración de los electrodos.
- 5, 6 y 7.- Elección del electrolito soporte y estudio cualitativo de los electrodos mediante voltamperometría cíclica.
- 8.- Elección del intervalo de tiempo de aplicación de los pulsos de potencial apropiado para el sistema en estudio.
- 9.- Elaboración de los diferentes cronoamperogramas.
- 10.- Obtención de los parámetros cinéticos y coeficientes de difusión de las especies electroactivas.

MATERIAL

Dióxido de titanio con grado de R.A.
 Óxido de zinc con grado de R.A.
 Tubo de vidrio.
 Alambre de cobre.
 Pintura de plata.
 Resina epoxi.
 Electrodo de referencia de Calomel.
 Electrodo auxiliar de platino.
 Tanque de nitrógeno.
 Soluciones de NaCl, Na₂SO₄, KCl, Na₂CO₃, 1M.
 Ferro y Ferricianuro de potasio.
 Prensa.
 Horno Thermolyne Sybron.
 Potenciostato-galvanostato PAR 173.
 Programador universal PAR 175.
 Registrador BAS X-Y recorder.
 Lámpara de Xe de 150 watts modelo 6253 alimentada por una fuente de poder universal de 75-2000 watts modelo 8500 conectada a un regulador marca SOLA de 3 kV.

- 1.- Se fabricarán pastillas de óxido de titanio y óxido de zinc respectivamente con 1 g de muestra en una prensa, se

probarán a diferentes presiones y se encontrará la óptima, a la cual las pastillas no se rompan. Se realizará esta operación con la ayuda de una pastilladora (Fig. 18) que opera a vacío para que las pastillas sean lo mas compactas y no tengan huecos.

2.- Una vez obtenido los lotes de pastillas de ambos materiales, se someterán a un sinterizado a diferentes condiciones de temperatura y tiempo como se muestra en la siguiente tabla.

TABLA 3.1

| MATERIAL | TEMPERATURA | TIEMPO |
|---------------------------|-------------|--------|
| ZnO y TiO ₂ | 1100°C | 24 h |
| | 1000°C | 24 h |
| | 900°C | 24 h |
| | 800°C | 24 h |
| ZnO y TiO ₂ | 1100°C | 12 h |
| | 1000°C | 12 h |
| | 900°C | 12 h |
| | 800°C | 12 h |

El sinterizado se realizará a condiciones atmosféricas de la ciudad de México debido a que los materiales son inertes en presencia del aire.

3.- Despues de sinterizar las pastillas, se medirá la resistencia de una pastilla de cada lote como representativa por el método de cuatro terminales. De esta manera se utilizarán las que tengan menor resistencia para las pruebas posteriores.

4.- Se fabricarán electrodos con las pastillas una vez sinterizadas. Se unirá la pastilla con un alambre de cobre (descubierto solo por los extremos) con pintura de plata y

como la unión no es muy fuerte, se sellará con resina epoxi. Una vez seco se introducirá el cable en un tubo de vidrio y se cubrirá la unión con resina epoxi, tratando de dejar una cara descubierta como se muestra en la fig.19.

Al sellar la cubierta con resina epoxi, se debe cuidar que no se introduzca la solución al hacer las pruebas.

5.- Se buscará el electrolito soporte que se usará en la cronoamperometría, este debe ser inerte e insoluble al electrodo. Estas pruebas consistirán en sumergir una pastilla en un vaso de precipitados con electrolito y se observará la apariencia de la pastilla despues de estar un dia en contacto con el electrolito.

6.- Se realizará un voltamograma con un electrodo metálico, para comparar la respuesta con el electrodo semiconductor, la celda estará constituida por el electrolito soporte seleccionado más el par redox, el electrodo metálico será de Pt, el contraelectrodo de Pt y el de referencia será el electrodo estandar de Calomel.

7.- Se escogerá un electrodo de cada material y con él se realizarán voltamogramas con cada uno de los electrolitos soportes, observando su comportamiento en oscuro e iluminado, se escogerá el electrolito que no presente respuesta en el intervalo de potencial elegido y que no tenga reacciones con los electrodos.

Una vez elegido el electrolito soporte e incluyendo el par redox se realizará un voltamograma para observar su comportamiento en el intervalo de potencial elegido. Fig. 19.



Fig. 18 Configuración de la pastillera utilizada.

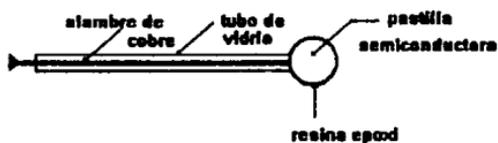


Fig. 19 Representación de un electrodo semiconductor.

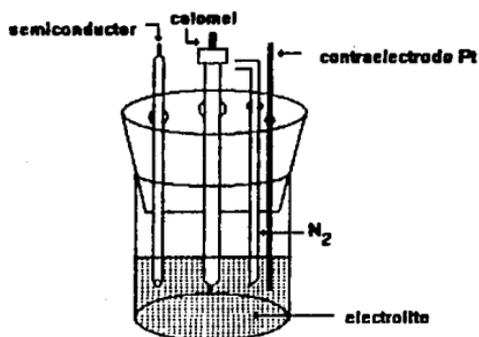


Fig. 20 Representación de la celda de trabajo utilizada.

8.- Un cronoamperograma se obtiene mediante el registro de la respuesta de corriente sobre un electrodo mismo que es sujeto a la aplicación de un potencial en forma de pulso. Tanto para la determinación de coeficientes de difusión, como para el seguimiento de una reacción, el cronoamperograma se obtiene de la misma forma.

A continuación se ilustra el dispositivo por medio del cual, es posible obtener un cronoamperograma. (Fig.21).

a) Programador universal. En este equipo se programa el pulso de potencial que se aplicará al electrodo de trabajo, los valores requeridos para completar un ciclo son:

- 1) Valor inicial de potencial.
- 2) Valor límite superior del potencial.
- 3) Valor límite inferior de potencial.
- 4) Valor final de potencial.

Este intervalo de potencial se establece de acuerdo con los valores de potencial entre los cuales es posible una reacción electroquímica de la especie en estudio. Este equipo permite también, la selección de la dirección del pulso, la aplicación constante de un potencial cualquiera dentro del intervalo seleccionado durante el tiempo deseado; el cambio de dirección en cualquier punto del barrido, la selección de la velocidad de pulso y la repetición del ciclaje, durante el número de veces requerido. Todo ello facilita el estudio y la verificación de los procesos que tienen lugar en el electrodo.

b) Potenciostato. Este equipo es un potenciostato-galvanostato que se encuentra acoplado al programador. El programa de potencial, pasa al potenciostato, mismo que se encarga de mantenerlo exactamente a los valores seleccionados.

En el potencioestado se realiza la medición del potencial de reposo existente en la celda, el cual se utiliza generalmente como valor inicial en el intervalo de potencial del programador universal. El potencioestado permite también, la selección de la sensibilidad del seguidor de corriente.

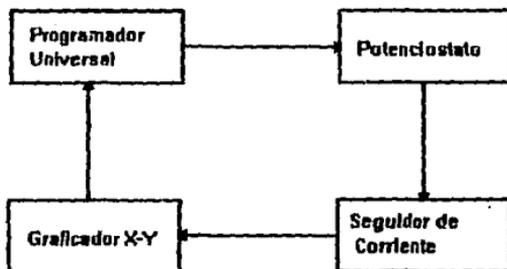


Fig. 21 Representación del dispositivo utilizado para la técnica de Cronoamperometría.

Para obtener el intervalo de tiempo de aplicación del pulso de potencial apropiado para el sistema semiconductor-electrolito, se tomará todo el intervalo de tiempo del potencioestado, se realizará un barrido de 0.1 a 100 s. Una vez obtenido los valores de intensidad de corriente para cada tiempo, se construye la gráfica i vs $t^{1/2}$ y se elige el intervalo de tiempo en el cual se cumple la linealidad, es aquí donde la ecuación de Cottrell es válida.

9.- Se procederá a hacer las diferentes corridas (cronoamperogramas) en el potencioestado, de la siguiente manera.

- a.1 Electrodo metálico (Pt) + electrolito + par redox.
- a.2 Electrodo de TiO_2 + electrolito + par redox en oscuro.
- a.3 Electrodo de TiO_2 + electrolito + par redox iluminado.

Cada inciso se relizará conforme a la tabla que se ilustra a continuación.

Tabla 3.2

| <i>Intervalo</i> | <i>Pulso de potencial</i> | | |
|------------------|---------------------------|---|--------|
| 1 | 0.1 V | a | -0.1 V |
| 2 | 0.2 V | a | -0.2 V |
| 3 | 0.3 V | a | -0.3 V |
| 4 | 0.4 V | a | -0.4 V |
| 5 | 0.5 V | a | -0.5 V |
| 6 | 0.6 V | a | -0.6 V |
| 7 | 0.7 V | a | -0.7 V |
| 8 | 0.8 V | a | -0.8 V |

Antes de hacer cada corrida se burbujeará N_2 para evitar problemas con el oxígeno.

De la misma forma se realizará para los electrodos semiconductores de ZnO.

10.- Obtener los parámetros cinéticos de los electrodos semiconductores conforme a la referencia 21, y el coeficiente de difusión del par redox.

CAPITULO CUATRO

PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

1.- Las pastillas de óxido de zinc y óxido de titanio fueron pastilladas a una presión de 100 Kg/cm². Las pastillas resultantes son relativamente resistentes y a simple vista sin porosidad.

2.- Las condiciones del sinterizado de las pastillas, así como su color, se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4.1

| MATERIAL | TIEMPO | TEMPERATURA (°C) | COLOR |
|------------------|--------|------------------|-------------|
| ZnO | 24h | 1100 | Verde olivo |
| ZnO | 24h | 1000 | Verde claro |
| ZnO | 24h | 900 | Amarillento |
| ZnO | 24h | 800 | Canario |
| TiO ₂ | 24h | 1100 | Café oscuro |
| TiO ₂ | 24h | 1000 | Café claro |
| TiO ₂ | 24h | 900 | Beige |
| TiO ₂ | 24h | 800 | Blanco |
| ZnO | 12h | 1100 | Verde olivo |
| ZnO | 12h | 1000 | Verde claro |
| ZnO | 12h | 900 | Amarillento |
| ZnO | 12h | 800 | Canario |
| TiO ₂ | 12h | 1100 | Café oscuro |
| TiO ₂ | 12h | 1000 | Café claro |
| TiO ₂ | 12h | 900 | Beige |
| TiO ₂ | 12h | 800 | Blanco |

Resultados de la etapa de sinterizado.

Todas las pastillas tanto de ZnO como de TiO₂ resultaron con la suficiente resistencia mecánica para su posterior uso.

3.- Se determinó la resistencia eléctrica a temperatura ambiente de cada lote de pastillas por el método de cuatro terminales de ambos materiales, resultando las más bajas 1400 y 13 de óxido de titanio y óxido de zinc respectivamente, con un tiempo de sinterizado de 12 horas, todos los resultados son presentados en la tabla 4.2.

Tabla 4.2

| MATERIAL | TEMPERATURA 'C | TIEMPO SINTERIZADO | RESISTENCIA OHM |
|------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
| ZnO | 1100 | 24h | 54 |
| ZnO | 1000 | 24h | 95000 |
| ZnO | 900 | 24h | 690 |
| ZnO | 800 | 24h | 500 |
| ZnO | 1100 | 12h | 15 |
| ZnO | 1000 | 12h | 13 |
| ZnO | 900 | 12h | 2000 |
| ZnO | 800 | 12h | 61000 |
| TiO ₂ | 1100 | 24h | |
| TiO ₂ | 1000 | 24h | |
| TiO ₂ | 900 | 24h | |
| TiO ₂ | 800 | 24h | |
| TiO ₂ | 1100 | 12h | 1400 |
| TiO ₂ | 1000 | 12h | 2800 |
| TiO ₂ | 900 | 12h | 5000 |
| TiO ₂ | 800 | 12h | |

Resultados de resistencia eléctrica por el método de 4 terminales.

Se determino la resistencia eléctrica y no la resistividad eléctrica ya que las pastillas sinterizadas fueron del mismo tamaño.

No se pudieron determinar resistencia eléctrica de algunas pastillas debido a que ésta es demasiado grande y el aparato no lo mide.

Las figuras 22 y 23 representan el comportamiento de la resistencia contra la temperatura de sinterizado.

4.- En la fabricación de los electrodos se debe tomar en cuenta los siguientes puntos:

El contacto del alambre de cobre y la pastilla con la puntura de plata debe ser el adecuado. Por que de no lograrse, no se obtendrán respuestas de corriente.

El sellado con resina epoxi debe cubrir perfectamente el alambre de cobre. Para que las respuestas de corriente sean debidas a la pastilla semiconductor y no al cobre.

TEMPERATURA DE SINTERIZADO vs RESISTENCIA

PASTILLAS DE DIOXIDO DE TITANIO

SINTERIZADAS 12 HORAS

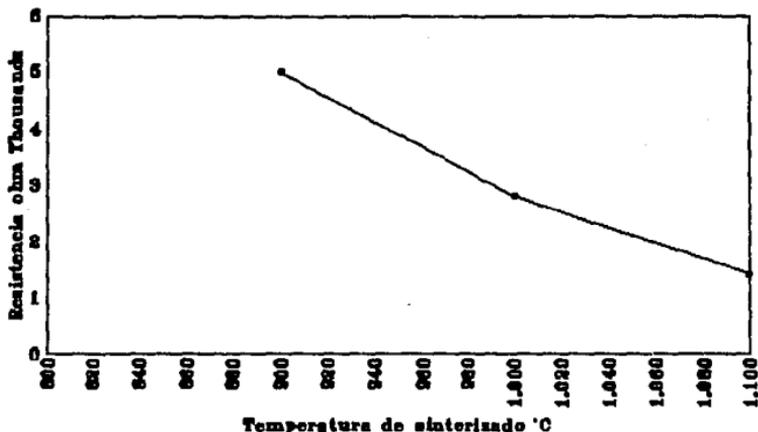


Fig.22 COMPORTAMIENTO DE LA RESISTENCIA vs TEMPERATURA DE SINTERIZADO DEL TiO_2 .

TEMPERATURA DE SINTERIZADO vs RESISTENCIA

PASTILLAS DE OXIDO DE ZINC

SINTERIZADAS 12 HORAS

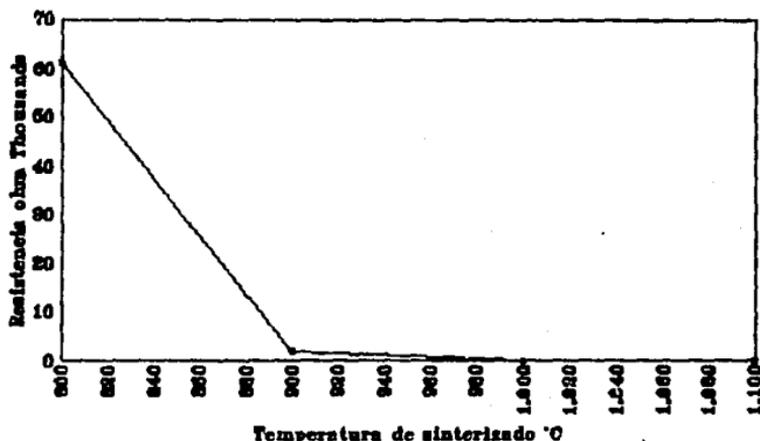


Fig. 23 COMPORTAMIENTO DE LA RESISTENCIA vs TEMPERATURA DE SINTERIZADO DEL ZnO.

5.- Las pruebas de solubilidad se realizaron con los siguientes electrolitos: Na_2SO_4 , KCl , Na_2CO_3 y NaCl , todos con una concentración 1M. Se observó que las pastillas de ambos materiales no presentaron ningun cambio físico. Esto significa que los electrolitos son inertes a los materiales.

6.- Se realizaron los voltamperogramas en oscuro e iluminado sólo con el electrolito soporte. Para el electrodo de ZnO se obtenian grandes respuestas de corriente, resultando el mejor el sulfato de sodio por dar menor respuesta de corriente y ser inerte. Pero al cambiar la concentración a 0.5M resulto ser mejor, por lo que será el electrolito a usar.

Para el electrodo de óxido de titanio resultó ser el mismo electrolito (Na_2SO_4 0.5M), por las razones antes descritas.

7.- Se realizó un voltamperograma de un electrodo metálico (Pt) a una velocidad de 10 mV/s, utilizando el par redox de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.02M respectivamente y electrolito soporte de Na_2SO_4 0.5M. Este fue hecho en un intervalo de potencial de +0.6 a -0.6 V, con una sensibilidad de 1 mA y una escala en el registrador de $x=0.1$ V/cm y $Y=0.1$ V/cm. El contraelectrodo fue de Pt y el electrodo de referencia de Calomel.

Los parámetros más importantes en voltamperometría cíclica son las magnitudes del pico de corriente anódica, el pico de corriente catódica, el pico de potencial anódica y el pico de potencial catódica.

8.- Los voltamperogramas obtenidos para el electrodo de óxido de titanio que utiliza el par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y Na_2SO_4 como electrolito soporte, de concentraciones 0.02M y 0.5M respectivamente. Fue hecho en un intervalo de potencial de +0.6 a -0.6 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, con una sensibilidad de 1 μ A, con escala en el graficador de $x=0.1$ y $Y=0.1$ V/cm .

Con respecto a los electrodos de óxido de zinc, la velocidad de barrido fué de 10 mV/s, con una sensibilidad de 100 μ A, en un intervalo de potencial de +0.6 a -0.6V, con una escala en el registrador de $x= 0.1$ y $Y= 0.1$ V/cm, utilizando la misma solución del experimento anterior. Fig. 24.

Estos últimos dos experimentos, fueron realizados en oscuro e iluminado, observándose que la respuesta de corriente en los dos experimentos fue mayor cuando estuvieron iluminados. Se comprobó de esta forma sus propiedades fotoconductoras.

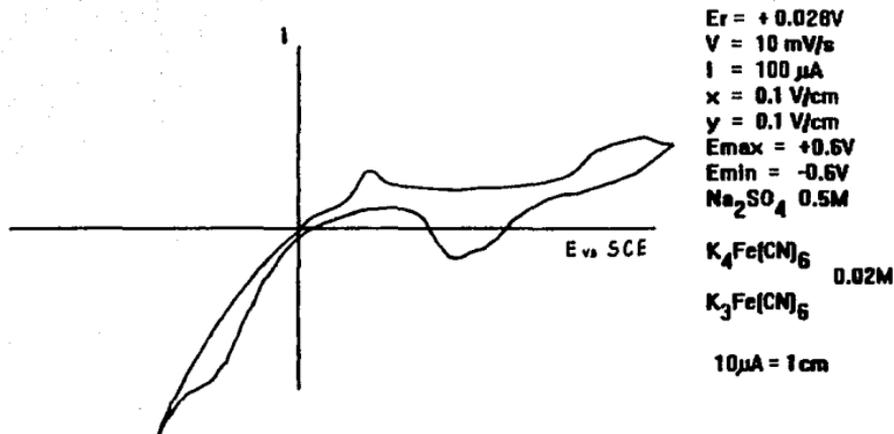


Fig. 24 Voltamperograma del óxido de zinc iluminado.

9.- El método de calibración para la técnica de cronoamperometría, consistió en utilizar un electrodo metálico (Pt) como electrodo de trabajo.

El intervalo de tiempo de aplicación de las especies electroactivas [$K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$] fué de 20 a 100s.

Los valores experimentales del coeficiente de difusión son:[14].

| | |
|---------------|---|
| $K_4Fe(CN)_6$ | $3.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| $K_3Fe(CN)_6$ | $5.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ |

Se realizó un barrido de tiempo comprendido entre 0.1s y 100s, que es toda la escala del aparato para encontrar el intervalo de tiempo de aplicación del pulso de potencial, en donde se cumpla la ecuación de Cottrell para los electrodos de óxido de zinc y óxido de titanio. Una vez obtenidos los

cronoamperogramas se grafican los valores de respuesta de intensidad corriente contra el $t^{1/2}$, se elige el intervalo de tiempo en el cual se cumple la linealidad, como se puede observar en las figuras 24 y 25 (TiO_2 y ZnO respectivamente). Se omitieron los puntos 0.1, 0.2 y 0.5 segundos a esta sensibilidad, la máxima del aparato ya que daba señal de sobrecarga y de esta manera no se podían hacer mediciones.

Como se puede observar en la figura 25 para un semiconductor de óxido de titanio, el intervalo de tiempo fué de 1 a 10 segundos, es donde se cumple la linealidad tanto en oscuro como iluminado. Se realizó este experimento con otros semiconductores del mismo material para saber si los datos son reproducibles y para que el intervalo sea confiable.

En la figura 26 se observa que el intervalo en el cual se cumple la linealidad para los electrodos de ZnO , y como consecuencia es válida la ecuación de Cottrell, comprende de 20 a 100s en oscuro e iluminado.

Solo se presenta el electrodo semiconductor más representativo.

10.- Se realizaron los cronoamperogramas de los electrodos semiconductores de óxido de titanio y óxido de zinc conforme a lo expuesto en el capítulo anterior.

Se presentan solamente un cronoamperograma de dióxido de titanio (figura 27), debido a que los cronoamperogramas no varían en su forma, es decir todos dan un pico de corriente catódica y un pico de corriente anódica, solo que de diferente magnitud, dependiendo de las condiciones del experimento.

TIEMPO vs CORRIENTE

OXIDO DE TITANIO 1007

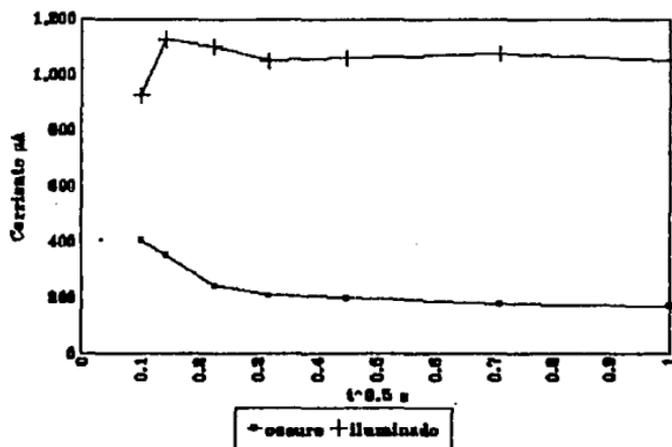


Fig. 25 COMPORTAMIENTO DE LA CORRIENTE CON RESPECTO AL TIEMPO DEL TiO₂.

TIEMPO vs CORRIENTE

OXIDO DE ZINC 2004

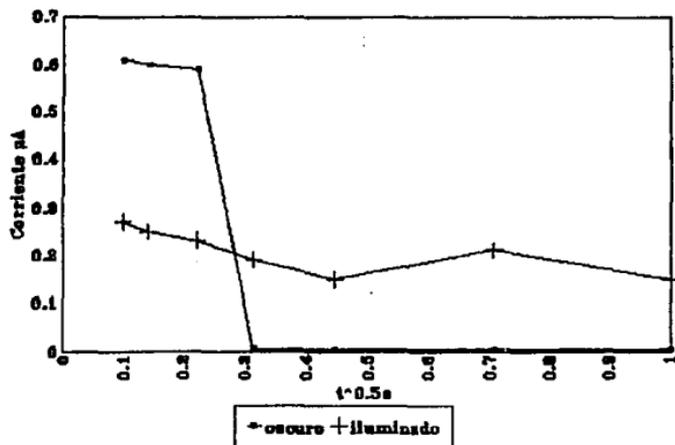


Fig. 26 COMPORTAMIENTO DE LA CORRIENTE CON RESPECTO AL TIEMPO DEL ZnO.

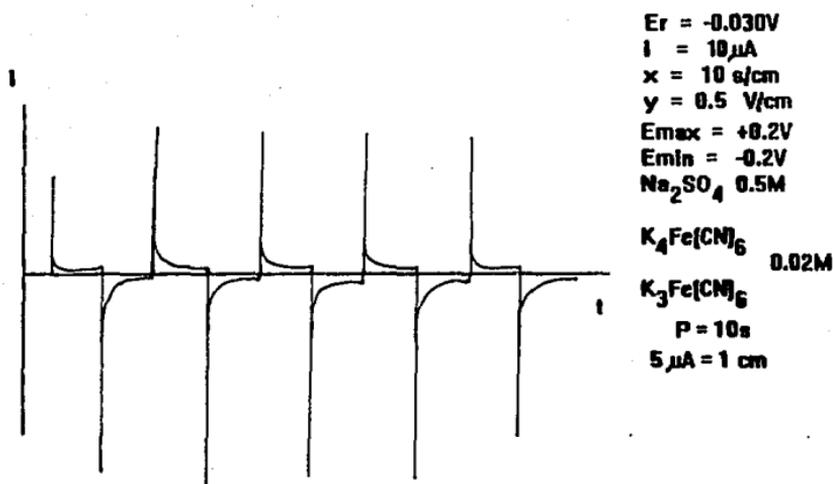


Fig. 27 Cronoamperograma de dióxido de titanio iluminado.

El análisis del cronoamperograma consiste en medir el valor del pico de corriente anódica y el pico de corriente catódica. Para obtener los parámetros cinéticos del semiconductor se realizó lo siguiente:

El valor de la constante de rapidez estandar k' , se obtiene con la ayuda de la gráfica de \ln de corriente contra tiempo (figura 28), al extrapolar a tiempo cero, podemos obtener el valor de la corriente $[I(0)]$ y conociendo este valor de $I(0)$ podemos calcular el valor de k_f (constante de rapidez de reacción), por medio de la ecuación 8 de la referencia 21.

$$I(0) = nFAk_f C$$

Sabemos que:

$$\begin{aligned}
 n &= 1 \text{ eq/mol} \\
 C &= 0.02 \text{ mol/l} \\
 F &= 96500 \text{ C/eq}
 \end{aligned}$$

$$A_{ZnO} = 3.8013 \text{ cm}^2$$

$$A_{TiO_2} = 3.1416 \text{ cm}^2$$

| MATERIAL | Potencial de media onda | | E ⁰ |
|------------------|-------------------------|----------|----------------|
| | ZONA | | |
| ZnO | oscuro | Anódica | 0.35V |
| ZnO | oscuro | Catódica | 0.12V |
| ZnO | iluminado | Anódica | 0.38V |
| ZnO | iluminado | Catódica | 0.22V |
| TiO ₂ | oscuro | Anódica | 0.41V |
| TiO ₂ | oscuro | Catódica | 0.47V |
| TiO ₂ | iluminado | Anódica | 0.35V |
| TiO ₂ | iluminado | Catódica | 0.14V |

ln CORRIENTE vs TIEMPO

DIOXIDO DE TITANIO 1007 ILUMINADO

PULSOS 3 CATODICOS

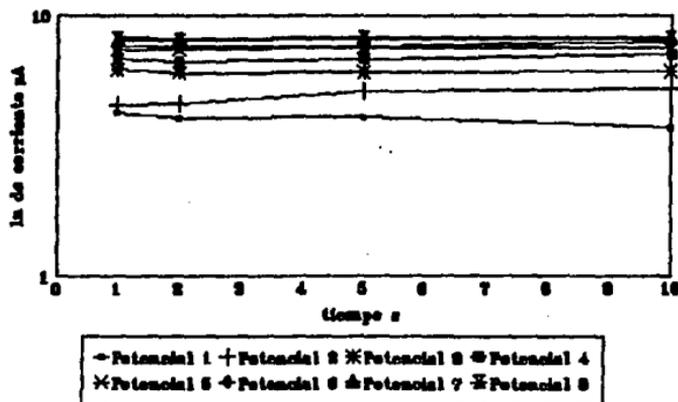


Fig. 28 DIAGRAMA DE ln CORRIENTE vs TIEMPO DE LOS DIFERENTES PULSOS DE E vs SCE.

Construyendo la gráfica de $\ln k_f$ contra E vs SCE, (figura 29), obtuvimos el valor de k' , ya que conocemos el potencial de media onda por medio del voltamperograma correspondiente.

El potencial de media onda fué obtenido de un voltamograma debido a que al construir la gráfica de corriente contra potencial a través de los datos

cronoamperométricos a diferentes tiempos, no se observó la corriente límite, ni la caída por difusión, debido probablemente a que en la superficie de los electrodos se llevan a cabo reacciones indeseables a potenciales muy altos, posiblemente corrosión de la superficie del electrodo, ya que ésta superficie adquiriría un color negro.

E vs Ln Kf

OXIDO DE ZINC 2002 ILUMINADO

PULSO 5 ANODICO

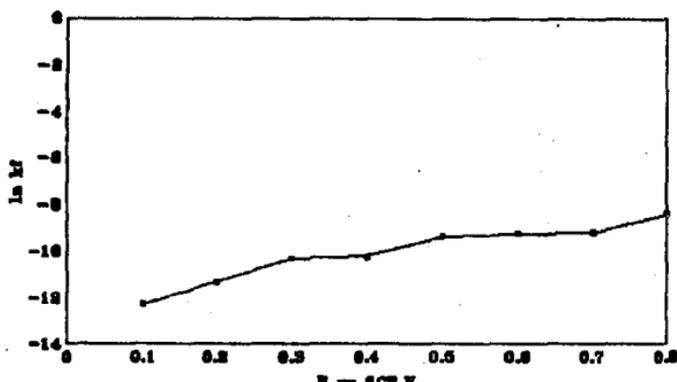


Fig. 29 DIAGRAMA DE CONSTANTES DE RAPIDEZ DE REACCION vs POTENCIAL DEL ZnO

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo.

Se realizó el análisis de 3 pulsos diferentes, ya que al realizar la experimentación se observaron diferencias en las respuestas de corriente, y para poder verificar la tendencia en los resultados.

Se puede observar que para los electrodos de óxido de zinc la cinética de la reacción es más lenta cuando se encuentra en la zona catódica bajo iluminación, siendo

OXIDO DE ZINC 2002

OSCURO

ILUMINADO

| INTERVALO | OSCURO | | ILUMINADO | |
|-----------|----------|----------|-----------|----------|
| | PULSO 1 | CATODICO | PULSO 1 | CATODICO |
| | I(0) | kf | I(0) | kf |
| | (A) | cm/s | (A) | cm/s |
| 1 | 0.000017 | 2.3E-06 | 0.000023 | 3.1E-06 |
| 2 | 0.000048 | 6.6E-06 | 0.000033 | 4.5E-06 |
| 3 | 0.000098 | 0.000013 | 0.000181 | 0.000025 |
| 4 | 0.000136 | 0.000019 | 0.000221 | 0.00003 |
| 5 | 0.000148 | 0.00002 | 0.000365 | 0.00005 |
| 6 | 0.000245 | 0.000033 | 0.000403 | 0.000055 |
| 7 | 0.000365 | 0.00005 | 0.0002 | 0.000027 |
| 8 | 0.000365 | 0.00005 | 0.001097 | 0.000149 |
| ko | | 2.06E-05 | ko | 3.73E-06 |

OSCURO

ILUMINADO

| INTERVALO | OSCURO | | ILUMINADO | |
|-----------|----------|----------|-----------|----------|
| | PULSO 1 | ANODICO | PULSO 1 | ANODICO |
| | I(0) | kf | I(0) | kf |
| | (A) | cm/s | (A) | cm/s |
| 1 | 0.000064 | 8.8E-06 | 0.000035 | 4.8E-06 |
| 2 | 0.000126 | 0.000017 | 0.000073 | 0.00001 |
| 3 | 0.0002 | 0.000027 | 0.000245 | 0.000033 |
| 4 | 0.000245 | 0.000033 | 0.000403 | 0.000055 |
| 5 | 0.000299 | 0.000041 | 0.000587 | 0.00008 |
| 6 | 0.000384 | 0.000052 | 0.000518 | 0.000071 |
| 7 | 0.000384 | 0.000052 | 0.000968 | 0.000132 |
| 8 | 0.000403 | 0.000055 | 0.001596 | 0.000217 |
| ko | | 3.14E-05 | ko | 4.09E-05 |

OSCURO

ILUMINADO

| INTERVALO | OSCURO | | ILUMINADO | |
|-----------|----------|----------|-----------|----------|
| | PULSO 3 | CATODICO | PULSO 3 | CATODICO |
| | I(0) | kf | I(0) | kf |
| | (A) | cm/s | (A) | cm/s |
| 1 | 0.00007 | 9.6E-06 | 0.000043 | 5.8E-06 |
| 2 | 0.000126 | 0.000017 | 0.00009 | 0.000012 |
| 3 | 0.000148 | 0.00002 | 0.00027 | 0.000037 |
| 4 | 0.000181 | 0.000025 | 0.000365 | 0.00005 |
| 5 | 0.000211 | 0.000029 | 0.000754 | 0.000103 |
| 6 | 0.000457 | 0.000062 | 0.00103 | 0.00014 |
| 7 | 0.000518 | 0.000071 | 0.000854 | 0.000116 |
| 8 | 0.000708 | 0.000096 | 0.001808 | 0.000246 |
| ko | | 2.33E-05 | ko | 8.43E-06 |

Continuación de la tabla 4.3

| OSCURO | | | | ILUMINADO | | | |
|-----------|----------|----------|--|-----------|----------|---------|--|
| PULSO 3 | | ANODICO | | PULSO 3 | | ANODICO | |
| INTERVALO | I(0) | kf | | I(0) | kf | | |
| | (A) | cm/s | | (A) | cm/s | | |
| 1 | 0.000064 | 8.8E-06 | | 0.000026 | 3.5E-06 | | |
| 2 | 0.000142 | 0.000019 | | 0.000029 | 0.000004 | | |
| 3 | 0.000181 | 0.000025 | | 0.000299 | 0.000041 | | |
| 4 | 0.000245 | 0.000033 | | 0.000384 | 0.000052 | | |
| 5 | 0.000299 | 0.000041 | | 0.000551 | 0.000075 | | |
| 6 | 0.000365 | 0.00005 | | 0.000655 | 0.000091 | | |
| 7 | 0.000384 | 0.000052 | | 0.000802 | 0.000109 | | |
| 8 | 0.000518 | 0.000071 | | 0.001408 | 0.000192 | | |
| ko | | 3.31E-05 | | ko | 4.54E-05 | | |

| OSCURO | | | | ILUMINADO | | | |
|-----------|----------|----------|--|-----------|----------|----------|--|
| PULSO 5 | | CATODICO | | PULSO 5 | | CATODICO | |
| INTERVALO | I(0) | kf | | I(0) | kf | | |
| | (A) | cm/s | | (A) | cm/s | | |
| 1 | 0.00007 | 9.6E-06 | | 0.000043 | 5.8E-06 | | |
| 2 | 0.000126 | 0.000017 | | 0.000083 | 0.000011 | | |
| 3 | 0.000142 | 0.000019 | | 0.00027 | 0.000037 | | |
| 4 | 0.000181 | 0.000025 | | 0.00033 | 0.000045 | | |
| 5 | 0.000221 | 0.00003 | | 0.000754 | 0.000103 | | |
| 6 | 0.000429 | 0.000059 | | 0.000968 | 0.000132 | | |
| 7 | 0.000486 | 0.000066 | | 0.000854 | 0.000116 | | |
| 8 | 0.000665 | 0.000091 | | 0.001808 | 0.000246 | | |
| ko | | 2.88E-05 | | ko | 2.79E-06 | | |

| OSCURO | | | | ILUMINADO | | | |
|-----------|----------|----------|--|-----------|----------|---------|--|
| PULSO 5 | | ANODICO | | PULSO 5 | | ANODICO | |
| INTERVALO | I(0) | kf | | I(0) | kf | | |
| | (A) | cm/s | | (A) | cm/s | | |
| 1 | 0.000059 | 8.1E-06 | | 0.000034 | 4.7E-06 | | |
| 2 | 0.000136 | 0.000019 | | 0.00009 | 0.000012 | | |
| 3 | 0.000181 | 0.000025 | | 0.000245 | 0.000033 | | |
| 4 | 0.000245 | 0.000033 | | 0.00027 | 0.000037 | | |
| 5 | 0.000299 | 0.000041 | | 0.000625 | 0.000085 | | |
| 6 | 0.000365 | 0.00005 | | 0.000708 | 0.000096 | | |
| 7 | 0.000384 | 0.000052 | | 0.000754 | 0.000103 | | |
| 8 | 0.000457 | 0.000062 | | 0.001596 | 0.000217 | | |
| ko | | 3.68E-05 | | ko | 3.31E-05 | | |

Tabla 4.4

OXIDO DE TITANIO 1007

OSCURO

ILUMINADO

| INTERVALO | PULSO 1 CATODICO | | PULSO 1 CATODICO | |
|-----------|------------------|------------|------------------|------------|
| | I(0) A | kf cm/s | I(0) A | kf cm/s |
| 1 | 0.000013 | 2.2E-06 | 0.000035 | 5.8E-06 |
| 2 | 0.000047 | 7.7E-06 | 0.000076 | 0.000013 |
| 3 | 0.000098 | 0.000016 | 0.000245 | 0.00004 |
| 4 | 0.000126 | 0.000021 | 0.000587 | 0.000097 |
| 5 | 0.000164 | 0.000027 | 0.000403 | 0.000067 |
| 6 | 0.000518 | 0.000085 | 0.000665 | 0.00011 |
| 7 | 0.000854 | 0.000141 | 0.000968 | 0.00016 |
| 8 | 0.001097 | 0.000181 | 0.002631 | 0.000434 |
| | ko | 2.83E-06 | ko | 1.58E-05 |

OSCURO

ILUMINADO

| INTERVALO | PULSO 1 ANODICO | | PULSO 1 ANODICO | |
|-----------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | I(0) A | kf cm/s | I(0) A | kf cm/s |
| 1 | 0.000021 | 3.5E-06 | 0.000181 | 0.00003 |
| 2 | 0.000076 | 0.000013 | 0.000102 | 0.000017 |
| 3 | 0.000098 | 0.000016 | 0.000854 | 0.000141 |
| 4 | 0.000126 | 0.000021 | 0.000403 | 0.000067 |
| 5 | 0.000284 | 0.000047 | 0.001097 | 0.000181 |
| 6 | 0.001097 | 0.000181 | 0.001167 | 0.000192 |
| 7 | 0.002322 | 0.000383 | 0.002631 | 0.000434 |
| 8 | 0.00567 | 0.000935 | 0.0032 | 0.000528 |
| | ko | 1.96E-05 | ko | 0.000082 |

OSCURO

ILUMINADO

| INTERVALO | PULSO 3 CATODICO | | PULSO 3 CATODICO | |
|-----------|------------------|------------|------------------|------------|
| | I(0) A | kf cm/s | I(0) A | kf cm/s |
| 1 | 0.000023 | 3.9E-06 | 0.000064 | 0.000011 |
| 2 | 0.000086 | 0.000014 | 0.000094 | 0.000015 |
| 3 | 0.000164 | 0.000027 | 0.000403 | 0.000067 |
| 4 | 0.000181 | 0.00003 | 0.000708 | 0.000117 |
| 5 | 0.000486 | 0.00008 | 0.001698 | 0.00028 |
| 6 | 0.001097 | 0.000181 | 0.001808 | 0.000298 |
| 7 | 0.001408 | 0.000232 | 0.0032 | 0.000528 |
| 8 | 0.001596 | 0.000263 | 0.003964 | 0.000654 |
| | ko | 5.2E-06 | ko | 2.12E-05 |

| OSCURO | | ILUMINADO | | |
|-----------|----------|-----------|----------|----------|
| INTERVALO | PULSO 3 | ANODICO | PULSO 3 | ANODICO |
| | I(0) | kf | I(0) | kf |
| | A | cm/s | A | cm/s |
| 1 | 0.000021 | 3.4E-06 | 0.0002 | 0.000033 |
| 2 | 0.000045 | 7.5E-06 | 0.000106 | 0.000018 |
| 3 | 0.00009 | 0.000015 | 0.001408 | 0.000232 |
| 4 | 0.000126 | 0.000021 | 0.000518 | 0.000085 |
| 5 | 0.000365 | 0.00006 | 0.000665 | 0.00011 |
| 6 | 0.001408 | 0.000232 | 0.002049 | 0.000338 |
| 7 | 0.002322 | 0.000383 | 0.002631 | 0.000434 |
| 8 | 0.00426 | 0.000703 | 0.003964 | 0.000654 |
| ko | | 1.76E-05 | ko | 0.000108 |
| OSCURO | | ILUMINADO | | |
| INTERVALO | PULSO 7 | CATODICO | PULSO 7 | CATODICO |
| | I(0) | kf | I(0) | kf |
| | A | cm/s | A | cm/s |
| 1 | 0.000024 | 0.000004 | 0.000106 | 0.000018 |
| 2 | 0.000055 | 0.000009 | 0.00009 | 0.000015 |
| 3 | 0.000126 | 0.000021 | 0.000429 | 0.000071 |
| 4 | 0.000164 | 0.000027 | 0.000754 | 0.000124 |
| 5 | 0.000221 | 0.000037 | 0.001596 | 0.000263 |
| 6 | 0.000754 | 0.000124 | 0.002049 | 0.000338 |
| 7 | 0.001243 | 0.000205 | 0.002981 | 0.000492 |
| 8 | 0.001698 | 0.00028 | 0.003964 | 0.000654 |
| ko | | 4.92E-06 | ko | 2.96E-05 |
| OSCURO | | ILUMINADO | | |
| INTERVALO | PULSO 7 | ANODICO | PULSO 7 | ANODICO |
| | I(0) | kf | I(0) | kf |
| | A | cm/s | A | cm/s |
| 1 | 0.000023 | 3.8E-06 | 0.000094 | 0.000015 |
| 2 | 0.000086 | 0.000014 | 0.000106 | 0.000018 |
| 3 | 0.000111 | 0.000018 | 0.000429 | 0.000071 |
| 4 | 0.000131 | 0.000022 | 0.000587 | 0.000097 |
| 5 | 0.00033 | 0.000054 | 0.001408 | 0.000232 |
| 6 | 0.00107 | 0.000176 | 0.00218 | 0.00036 |
| 7 | 0.002322 | 0.000383 | 0.002631 | 0.000434 |
| 8 | 0.003964 | 0.000654 | 0.0032 | 0.000528 |
| ko | | 2.06E-05 | ko | 9.4E-05 |

inverso en la zona anódica en donde se observa un pequeño incremento de k' , comprobándose de esta forma que siendo un semiconductor tipo n, cuando se encuentra iluminado, actuará como un fotoánodo.

Para los electrodos de dióxido de titanio, en la cinética de la reacción se ve un ligero aumento en la zona catódica cuando el semiconductor se encuentra bajo iluminación. Se observa que para la zona anódica también existe este aumento, siendo aquí donde se presenta un aumento mayor, podemos decir que éste semiconductor se comporta como fotocátodo y fotoánodo, siendo más eficiente como fotoánodo, característica de un semiconductor tipo n bajo iluminación.

Tabla 4.5

| MATERIAL | PULSO | ZONA | k' oscuro | k' iluminado |
|------------------|-------|----------|----------------|-------------------|
| ZnO | 1 | Catódica | 0.000021 | 3.7E-06 |
| | 3 | Catódica | 0.000023 | 8.4E-06 |
| | 5 | Catódica | 0.000029 | 2.8E-06 |
| ZnO | 1 | Anódica | 0.000031 | 0.000041 |
| | 3 | Anódica | 0.000033 | 0.000045 |
| | 5 | Anódica | 0.000037 | 0.000033 |
| TiO ₂ | 1 | Catódica | 2.8E-06 | 0.000016 |
| | 3 | Catódica | 5.2E-06 | 0.000021 |
| | 7 | Catódica | 4.9E-06 | 0.00003 |
| TiO ₂ | 1 | Anódica | 0.00002 | 0.000082 |
| | 3 | Anódica | 0.000018 | 0.000108 |
| | 7 | Anódica | 0.000021 | 0.000094 |

Resultados de la constante de rapidez estandar de ambos semiconductores.

Proponemos que las diferentes magnitudes en la respuesta de corriente en los semiconductores se debe a que el desplazamiento del portador de carga (electrón o hueco) a la superficie del electrodo es muy lento, y esto se ve reflejado en los primeros pulsos.

Para alcanzar el estado estacionario deberíamos realizar un número mayor de pulsos.

Se observa que los semiconductores de dióxido de titanio, en la zona anódica iluminada, la constante de rapidez estandar es sumamente parecida en los pulsos 3 y 7, podemos decir que para esta zona el valor de la constante es 1×10^{-4} , debido a que en éste número de pulsos el semiconductor alcanzó su estado estacionario para la zona anódica.

11.- Obtención de los coeficientes de difusión. Sabemos que el análisis de los cronoamperogramas consiste en medir el pico de corriente y se representa con la gráfica de $t^{1/2}$ vs $it^{1/2}$ (figura 30), se obtuvo una recta, la cual cumple con la ecuación de Cottrell.

$it \sim 0.5$ vs $t \sim 0.5$

DIOXIDO DE TITANIO 1007 ILUMINADO

$K_4Fe(CN)_6$

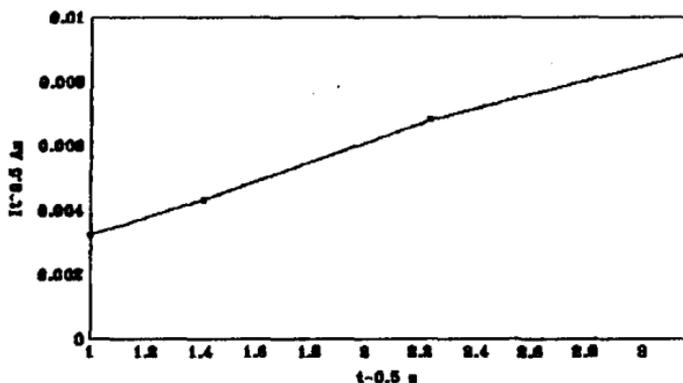


Fig. 30 DIAGRAMA PARA OBTENER EL COEFICIENTE DE DIFUSION.

$$D^{1/2} = (it^{1/2})_{t=0} \pi^{1/2} / nFAC.$$

Encontrando el valor de la ordenada al origen y sustituyendo en la ecuación anterior se puede calcular el valor experimental del coeficiente de difusión.

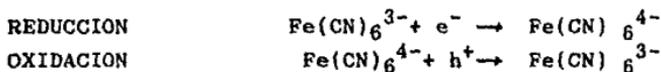
Tabla 4.6

| ESPECIE | D reportado cm ² /s | D experimental | |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | ZnO | TiO ₂ |
| K ₄ Fe(CN) ₆ | 6.66x10 ⁻⁵ | 1.7x10 ⁻⁷ | 4.2x10 ⁻⁸ |
| K ₃ Fe(CN) ₆ | | 7x10 ⁻⁷ | 1.6x10 ⁻⁶ |

Resultados de los coeficientes de difusión experimentales y los reportados en la literatura.

Los resultados de los coeficientes de difusión obtenidos experimentalmente no son comparables con los reportados en la literatura, ya que la medición de estos es realizada a dilución infinita y empleando otro tipo de electrodo, sin embargo si se observa el orden de magnitud, se encontrará que son más pequeños los encontrados en el experimento con electrodos semiconductores.

Tomando en cuenta el inciso anterior, al ser lenta las reacciones con los portadores de carga (electrón-hueco).



Suponemos la existencia de un aglomeramiento de la especie reactivo en la superficie del electrodo impidiendo a la especie producto se difunda al seno de la solución.

CAPITULO CINCO.**CONCLUSIONES**

De acuerdo al objetivo de este trabajo podemos concluir que:

La técnica de cronoamperometría se pudo aplicar y resultó ser útil en la determinación de parámetros cinéticos de los semiconductores. Es una técnica sencilla y rápida. Es necesario e importante tomar en consideración lo siguiente:

-El área y geometría del electrodo, ya que los procesos de difusión están relacionados con éstos parámetros.

-El tiempo de aplicación del pulso de potencial, el cual debe ser determinado para cada especie electroactiva que se desea estudiar.

Proponemos que las diferentes magnitudes en la respuesta de corriente en los semiconductores se debe a que el desplazamiento del portador de carga (electrón-hueco) a la superficie del electrodo es muy lento, y esto se ve reflejado en los primeros pulsos.

La cronoamperometría es una técnica que podrá ser utilizada como una herramienta más, para la determinación de parámetros cinéticos en el estudio de los electrodos

semiconductores en celdas fotoelectroquímicas, por ser sencilla y rápida.

La mejor respuesta de corriente bajo iluminación fué la zona anódica en ambos materiales semiconductores (dióxido de titanio y óxido de zinc), comprobándose la respuesta típica de un semiconductor tipo n, sabemos que cuando se encuentra iluminado, se comporta como un fotoánodo, esta información la obtenemos de los valores de la constante de rapidez estandar de cada semiconductor.

Para completar los estudios se sugiere tomar en cuenta el pH. Es una variable importante para conocer la concentración de OH^- en la superficie de los electrodos de dióxido de titanio [21].

También el uso del análisis de rayos X de las pastillas semiconductoras. Al momento de la redacción de este trabajo el servicio no estaba en funcionamiento, por esta razón no se realizó.

La búsqueda de un material semiconductor apropiado, para el buen funcionamiento de una celda fotoelectroquímica, es un camino largo y difícil, pero la recompensa será poder utilizar una fuente natural, inagotable y anticontaminante como lo es el sol, entonces podremos convertir la energía solar en energía eléctrica o bien aprovecharla en celdas fotoelectrocatalíticas y celdas fotoelectrosintéticas.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Ed. Jonh Wiley and Sons, N.Y. (1980).
- 2.- Bard, A.J., *Photoelectrochemistry*, Science 207 [4427] 139-144 (1980).
- 3.- Bard, A.J., *Design of Semiconductors Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion*, J. Physical Chem., 86 [2] 172-177 (1982).
- 4.- Bard, A.J., *Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductors*. J. Photoelectrochemistry 10 59-75 (1979).
- 5.- Brinkword, B., *Energía Solar para el hombre*, Blume España 1981.
- 6.- Castro, C.M., Genesca, J., Rius de Riepen, M., *Celdas Fotoelectroquímicas*, Afinidad XL, 127-132, Marzo-Abril (1983).
- 7.- Castro, C.M., Rius de Riepen, M., *La Química hacia la conquista del sol*, F.C.E., México (1986).
- 8.- *Ceramic Industry*, Janury 1982 pp 104, 119, 120.
- 9.- Costa, J., *Fundamentos de Electródica Cinética, Electroquímica y sus Aplicaciones*. Ed. Alhambra Madrid (1981).
- 10.- Daniels, F. *Direct use of the Sun s energy*, New haven and London Yale University Press, England 1964.
- 11.- Estrada Soto, R.F., *Estudio experimental sobre el nuevo ceramico superconductor Y-Ba-CuO.*, Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM 1988.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

12.- Finklea, H., *Photoelectrochemistry: Introductory Concepts*, J. Chemical Education 60 [4] 325-327 April (1983).

13.- Flores G., José E., *Comportamiento Semiconductor del óxido de Zinc en la Conversión de la Energía Solar en Eléctrica*, Tesis, Facultad de Química 1992.

14.- Gerischer, H., *The Impact of Semiconductors on the concepts of Electrochemistry*, Electrochimica Acta 35 [11/12] 1677-1699 (1990).

15.- Gonzalez R., Elizabeth, Hernandez G., Luis D., *Estudio de TiO_2 como Electrodo Semiconductor Policristalino*, Tesis, Facultad de Química 1984.

16.- Goycochea P., Reyna, *Estudio de Técnicas Electroquímicas: CRONOAMPEROMETRIA*, Tesis Facultad de Química 1993.

17.- Kirk, R.E., Othmer, D.F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14. Interscience Encyclopedia, USA 1975.

18.- Kissinger, P.T., Heineman, W.R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Ed. Marcel Dekker Inc., USA 1984.

19.- McDevitt, J.T., *Photoelectrochemical Solar Cell*, J. Chemical Education 61 [3] 217-220 March (1984).

20.- Miller, A.R., *Introductory to Semiconductors*, BYTE 143-154 November (1984).

21.- Nogami, G., Nishiyama, Y., *Some Aspects of Semiconductors Photoelectrodics*. J. Electrochem. Soc., 136 [11] 3376-3380 November (1989).

22.- Sabiaur G., Carlos A., Castro A., Carlos M., Tejada C., Silvia L., *Determinación de las propiedades eléctricas del TiO_2 (rutilo) impurificado con Al_2O_3* , Depto Físicoquímica, División Estudios de Posgrado, Facultad de Química.

23.- Soto G., Fausto, *La Energía Solar como Alternativa de Solución al Problema Energético.*, Tesis Facultad de Química 1984.

24.- Takata, M., Tsubone, D., Yanagina, H., *Dependence of electrical conductivity of ZnO on degree of sintering.* J. American Ceramic Society 50 [1-2] 4-8 (1975).

25.- *The Merck Index, An Encyclopedia of Chemical, Drugs and Biological*, 11th Edition Rahway, N.J. USA 1989.

26.- Thorpe, E., *Enciclopedia de Química Industrial*, Volúmen VI, Labor S.A., España 1982.

27.- Torres L., María A., *Estudio del disulfuro de tungsteno como semiconductor policristalino.* Tesis, Facultad de Química. 1992.

28.- Turner, A.J., *Energetics of the Semiconductor-Electrolyte interface*, J. Chemical Education 60 [4] 327-329 April 1983.

29.- Vassos, B.H., Ewing, G.W., *Electroquímica Análítica*, Ed. Limusa 1987.