

2 Ej. No. 44



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Estudio del  $TiO_2$  como Electrodo Semiconductor  
Policristalino**

**TESIS MANCOMUNADA**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO**

**PRESENTAN:  
ELIZABETH GONZALEZ RAMIREZ  
LUIS DAVID HERNANDEZ GALLEGOS**

1984

# I N D I C E

I. INTRODUCCION	i
II. BASES TEORICAS.	
1. Materiales semiconductores	1
1.1 Teoría de bandas.	1
1.2 Conductores, semiconductores y aislantes.	3
1.3 Clasificación de semiconductores.	10
1.4 Semiconductores electrónicos, clasificación y conductividad.	11
1.5 Portadores mayoritarios y minoritarios.	16
1.6 Fotoefectos.	16
1.7 Función de Distribución de Fermi-Dirac. Nivel de Fermi.	19
2. Electroquímica Básica.	
2.1 Celdas electroquímicas.	23
2.2 Resistencia de las celdas.	26
2.3 Celda de tres electrodos.	27
2.4 Ecuación de Nernst. Un caso especial de la ecuación de Butler-Volmer.	29
3. Fotoelectroquímica de semiconductores.	
3.1 Electroquímica de semiconductores.	30
3.2 Fotoelectroquímica de semiconductores.	36

3.3 Configuración de celdas fotoelectroquímicas.	44
4. Análisis de las técnicas empleadas.	
4.1 Sinterizado.	47
4.2 Difracción de Rayos X.	49
4.3 Voltametría cíclica.	53
5. Oxido de titanio como semiconductor.	
5.1 Materiales monocristalinos y policristalinos.	60
5.2 Características y propiedades del $\text{TiO}_2$	62
5.3 Usos y aplicaciones.	63
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
6. Preparación de los materiales para estudio de los electrodos.	
6.1 Obtención de rutilo.	67
6.2 Fabricación de pastillas. Prensado y sinterizado.	68
6.3 Tipos de electrodos seleccionados para el Estudio. Montaje.	69
7. Estudio electroquímico.	
7.1 Descripción y características del equipo.	71
7.2 Construcción del electrodo de referencia.	71
7.3 Configuración de la celda de trabajo.	72
7.4 Sistemas electrolitos soporte-electrodo semiconductor.	75

7.5 Variación del límite superior en la voltametría cíclica.	77
7.6 Adsorción de hidrógeno.	78
7.7 Estudio con Par Redox.	79
7.8 Estudio con iluminación.	80
IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.	
8. Preparación de los materiales para el estudio de los electrodos.	
8.1 Obtención de rutilo.	82
8.2 Tipos de electrodos seleccionados para el Estudio. Montaje.	85
9. Estudio electroquímico.	
9.1 Sistemas electrolito soporte-electrodo semiconductor.	87
9.2 Variación del límite superior en la voltametría cíclica.	97
9.3 Adsorción de hidrógeno.	104
9.4 Estudio con Par Redox.	112
9.5 Estudio de los sistemas elegidos en condiciones de iluminación.	114
V. CONCLUSIONES.	123
VI. BIBLIOGRAFIA.	127

## I. INTRODUCCION.

La interacción de diferentes formas de energía ha sido de central importancia en la ciencia y la tecnología. Solamente con la aplicación práctica de las máquinas de vapor, generadores eléctricos y baterías de almacenamiento, se llegó a un desarrollo en los campos de la termodinámica y la electroquímica en los siglos XIX y XX. De la misma forma, el problema de emplear la energía solar para la producción directa de electricidad ha venido desarrollándose como un campo donde se ha puesto mucho interés y donde últimamente se han hecho algunos descubrimientos importantes.

La luz del sol, en la zona del infrarrojo cercano, visible y ultravioleta cercano tiene una energía considerable (cerca de 0.9 a 3.2 eV por fotón, o 87 a 308 Kilojoules por mol), esta energía podría sumarse como una energía significativa a nuestros recursos eléctricos y químicos si se utilizaran sistemas eficientes y económicos (construidos con materiales sencillos y disponibles), los cuales ayudaran al proceso de conversión.

En verdad, los combustibles fósiles -de los cuales dependemos para cubrir nuestras necesidades de energía- se originaron a partir de una fotosíntesis biológica, la cual es relativamente ineficiente en términos de conversión de energía solar a combustible, con una eficiencia global del

1% aproximadamente.

La fabricación de sistemas artificiales de fotosíntesis, o electrólisis, convirtiendo materiales abundantes directamente a combustibles es una importante meta, la cual ha querido ser alcanzada por el hombre desde tiempos antiguos.

Al principio los hombres aprendieron a guardar el fuego y después a extraerlo. Así la energía radiante solar que las plantas convertían en química, por primera vez sufrió una conversión más: en calor. Pasados muchos miles de años fue dado el siguiente paso: al construir la máquina de vapor, el hombre transformó el calor en energía mecánica. Por fin, en el siglo de la electricidad, la energía mecánica se convirtió en eléctrica.

He aquí el camino largo y difícil recorrido por la energía de los rayos solares desde la hoja verde hasta la lámpara eléctrica. Y este camino no sólo es largo y difícil sino también, poco eficiente, ya que cada transformación de energía va acompañada de pérdidas. La conversión directa de energía luminosa a eléctrica surge entonces como una alternativa para aumentar la eficiencia del proceso anterior y hacerlo más económico, lo cual ayudaría de gran manera a la actual crisis de energéticos por la que atraviesa el mundo. Esta transformación no es sencilla, se han hecho muchos estudios, pero se obtienen eficiencias bajas. Se tiene la es-

peranza de que en un futuro no muy lejano, se desarrollen las transformaciones con eficiencias comparables (cuando menos) a las obtenidas con combustibles normales.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento fotoelectroquímico del óxido de titanio policristalino, el cual va a ser caracterizado como electrodo semiconductor.

El estudio comienza desde la transformación de Ti metálico a  $TiO_2$  (rutilo) y  $TiO_2$  (anatasa) a  $TiO_2$  (rutilo), ya que el rutilo es una forma que nos interesa.

El especial interés de trabajar con electrodos policristalinos preparados de manera sencilla, es que son de fácil acceso y económicos, mientras que los monocristales son más difíciles y más costosos de preparar.

Otra razón por la cual se trabaja con  $TiO_2$  policristalino pastillado, es por lo poco que ha sido estudiado en esta forma. Se ha trabajado mucho sobre  $TiO_2$  policristalino depositado a vacío, pero es una técnica muy sofisticada y requiere de equipo del que no se dispone.

En los primeros capítulos, se exponen los fundamentos teóricos y las explicaciones necesarias para facilitar el acceso a la parte experimental. Después se describe la parte experimental, la cual contiene la información y resultados que se discuten en la última sección,

## II. BASES TEORICAS.

### 1. Materiales semiconductores. (14,21,8,5).

#### 1.1 Teoría de Bandas. (4).

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

Usando el modelo de Orbital Molecular, tenemos que cuando interaccionan dos átomos, cada uno con un orbital atómico, se formarán dos orbitales moleculares con energía diferente a la de los orbitales originales. (Fig II.A).

Al igual que para el caso anterior, cuando tenemos un gran número de átomos interaccionando, el número de niveles energéticos debe conservarse.

Si el número de átomos aumenta de tal manera que ahora están presentes  $10^{23}$ , se formarán  $10^{23}$  orbitales deslocalizados y el espaciamiento entre los niveles energéticos será del orden de  $10^{-23}$  eV, una magnitud tan pequeña, que los estados energéticos individuales no pueden distinguirse experimentalmente. Así, a estos niveles no se les trata como niveles discretos y se considera que forman un continuo: una banda energética. (Fig. II.B).

Los electrones en un átomo que se encuentran en nive-

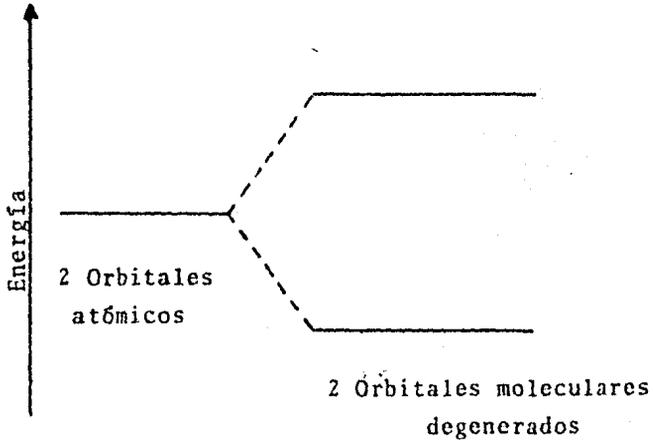


Fig. II.A.

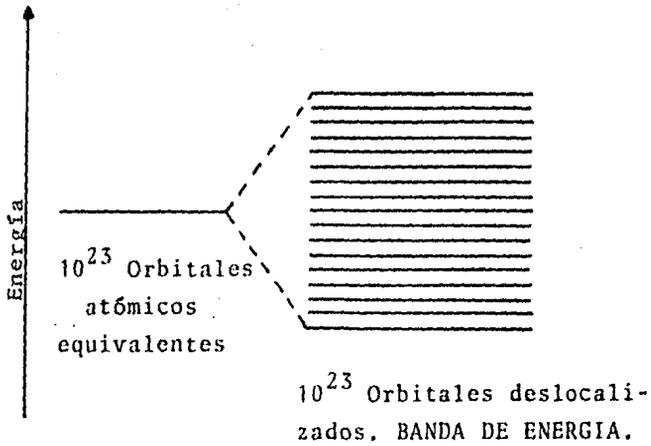


Fig. II.B.

les llenos, están solidamente ligados con el núcleo y no participan en reacciones químicas, ni en la electroconductividad. Las funciones anteriores las realizan los electrones de los niveles no llenos, los más alejados del núcleo, los que están débilmente ligados a él, es decir, los electrones del nivel de valencia.

Sobre el nivel de valencia, existe un nivel con mayor energía, el nivel de excitación o de conducción, al que pasan los electrones cuando han recibido la energía suficiente para hacerlo.

Siguiendo el modelo de Orbital Molecular solamente para los dos últimos niveles de los átomos contenidos en un cristal, esto es, con los orbitales atómicos de valencia y conducción, se formarán una Banda de Valencia y una Banda de Conducción, como se muestra en la figura II.C.

Se debe hacer énfasis, en el hecho de que la anchura de la banda no depende del número de átomos en el cristal. Al aumentar el número de átomos, aumenta el número de niveles energéticos de la banda, haciendo ésta se vuelva más compacta. La separación entre las bandas depende de la diferencia energética de los orbitales puros y de la distancia interatómica.

## 1.2. Conductores, Semiconductores y Aislantes. (47).

Normalmente la clasificación de los materiales en con-

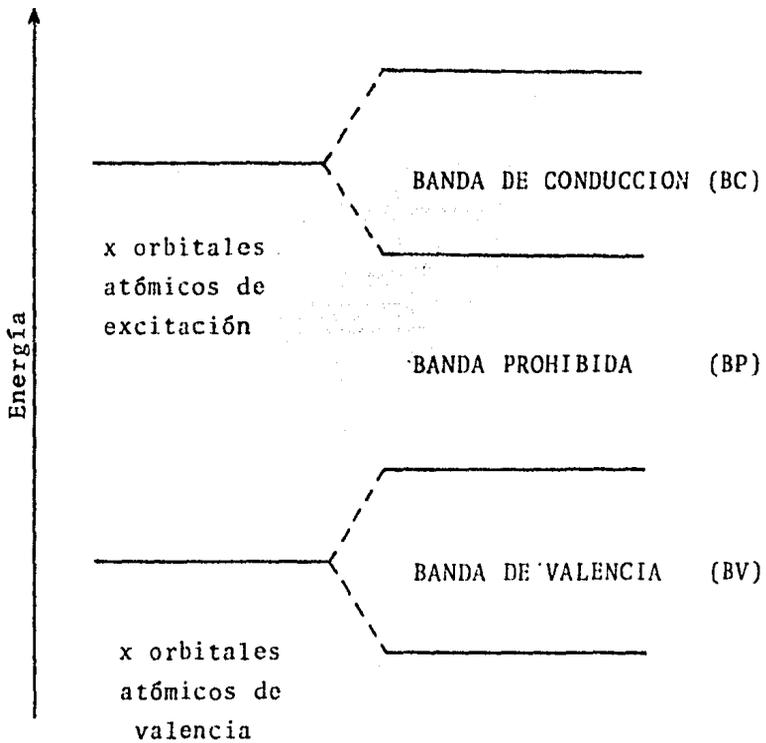


Fig. II.C. Formación de bandas energéticas.

ductores, semiconductores y aislantes, se da de acuerdo a la resistencia que presenta un cubo unitario del material al paso de la corriente eléctrica, propiedad llamada resistividad y cuyas unidades son:  $\Omega$  cm. Así, los materiales que dan clasificados de la siguiente manera:

MATERIAL	RESISTIVIDAD
Aislantes	$10^{12} - 10^{13}$
Semiconductores	$10^3 - 10^{10}$
Conductores	$10^{-6} - 10^{-3}$

Sin embargo colocar un material dentro de estos límites, es difícil, ya que existen materiales que a temperatura ambiente son verdaderos aislantes, pero con un pequeño incremento de temperatura se comportan como conductores. Por ello hubo necesidad de hacer una clasificación que tomara en cuenta la relación existente entre la resistividad y la temperatura.

Para los metales encontramos que existe una relación lineal de la resistividad con la temperatura, conforme a la siguiente proporcionalidad:

$$\rho = \rho_0 \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

En donde  $\rho_0$  es la resistividad del metal a la temperatura  $T_0$  ( $T_0 = 273^\circ\text{K}$ ) y nos muestra que al aumentar la tempe-

ratura se incrementa la resistividad.

En el caso de los semiconductores, la relación existente entre la resistividad y la temperatura es la siguiente:

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{\beta}{T} \quad (2)$$

En donde  $\rho_0$  y  $\beta$  son constantes; T es la temperatura en °K. Según se observa en la ecuación (2), en los semiconductores la resistividad disminuye con el aumento de la temperatura.

Las propiedades eléctricas de un cristal, quedan determinadas por la diferencia de energía de las bandas de valencia y conducción. En el diagrama de bandas mostrado en la figura II.D., se presenta la variación de la energía en función de la distancia interatómica. Conforme disminuye la distancia interatómica, los átomos se acercan y se produce una ampliación de las bandas, lo cual lleva a distinguir dos zonas: una en la cual las bandas se sobreponen y otra en la cual las bandas se distinguen perfectamente.

La distancia interatómica de los materiales conductores queda dentro de la zona en donde las bandas de conducción y de valencia son indistinguibles energéticamente. La banda de valencia para los conductores puede estar parcialmente llena como en el caso del sodio o totalmente llena como en el caso del magnesio. La alta conductividad de estos metales se explica, en base a la gran cantidad de niveles

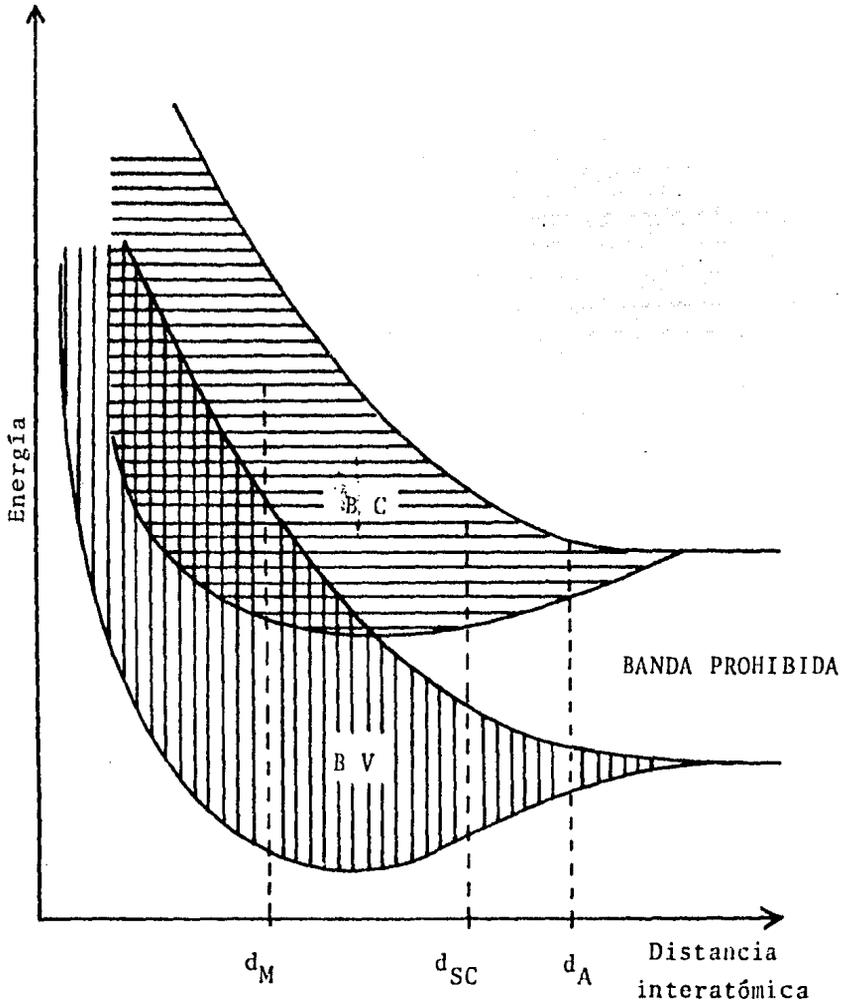


Fig. II.D. Diagrama de bandas mostrando la distancia interatómica para un metal ( $d_M$ ), un semiconductor ( $d_{SC}$ ) y un aislante ( $d_A$ ).

energéticos de que disponen los electrones por la sobreposición de las bandas, y que les permite moverse libremente bajo la aplicación de un campo eléctrico.

En el caso de un aislante, la banda de valencia está totalmente llena, la distancia interatómica es muy grande y no hay sobreposición de bandas. Por lo tanto, la banda prohibida para los electrones es tan grande que la energía requerida para excitarlos de la banda de valencia a la banda de conducción resulta mayor que la energía de fusión del material.

Los semiconductores, al igual que los aislantes, se caracterizan por tener una banda de valencia llena, sin embargo, la distancia interatómica es tal, que sólo se presenta una pequeña zona prohibida entre las bandas de valencia y conducción, (0.5 a 3.5 eV). Al aplicar la energía suficiente para que los electrones de la banda de valencia sean promovidos a la banda de conducción, es posible que los electrones puedan fluir libremente por la banda de conducción bajo la influencia de un campo eléctrico. (Ver sección 1.4).

En la figura II.E. se hace la representación esquemática de las bandas de energía para un semiconductor, en donde  $E_{BC}$  representa la energía mínima que debe tener un electrón libre, la magnitud  $E_{BV}$  es la energía máxima de los electrones en enlaces completos,  $E_{BP}$  caracteriza la banda prohibida del semiconductor.

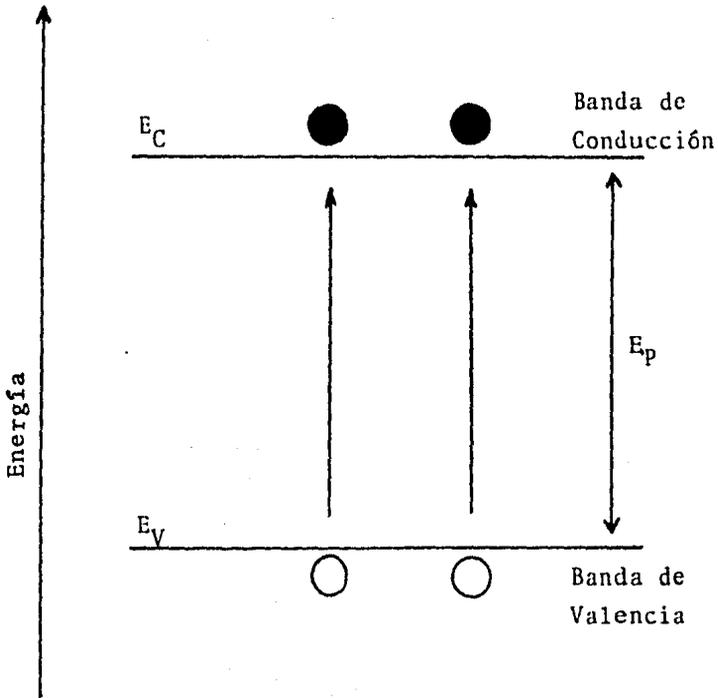


Fig. II.E. Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor intrínseco.

### 1.3. Clasificación de semiconductores.(20).

Existe una inmensa gama de materiales semiconductores, desde elementos simples tales como B, Si, P, hasta compuestos químicos complejos. Las formas de agruparlos son diversas.

De acuerdo al número de elementos diferentes que componen el semiconductor podemos clasificarlos en: elementos (Sb, Ge); compuestos binarios ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ); compuestos ternarios ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{AgBiS}_2$ ).

Basados en su estructura química los podemos clasificar en:

Elementos	Sn
Compuestos intermetálicos	GaAs
Oxidos metálicos	$\text{TiO}_2$
Sulfuros metálicos	CdS
Oxidos metálicos tipo mineral	$\text{MgTiO}_4$
Orgánicos	Antraceno

De acuerdo a los portadores de carga que intervienen en el proceso de conducción, tenemos, semiconductores electrónicos, en donde los portadores de carga son electrones y huecos\*, y semiconductores iónicos, en los cuales la corriente es transportada por los iones que forman el mate-

---

\* Hueco. Concepto que se explicará en la sección 1.4.

rial semiconductor, por lo que son inestables. Para aplicaciones prácticas, de las clasificaciones anteriores, los se miconductores de mayor interés son aquéllos que caen dentro de la categoría de semiconductores electrónicos, los cuales se discutirán con más detalle.

#### 1.4. Semiconductores electrónicos, Clasificación y Conductividad. (47).

La conducción en un semiconductor puede surgir cuando - los electrones de valencia son excitados a la banda de conducción y quedan libres para que se produzca este fenómeno.

Analizando este hecho notamos que en la banda de valencia existe una carencia electrónica y parece concentrarse - en ese lugar una carga positiva, la cual se denomina "hueco" figura II.F.a. Dentro de la red cristalina, un hueco es un enlace de valencia no saturado, el cual puede ser ocupado a su vez por un electrón de los enlaces saturados vecinos y, el hueco se desplazará por el cristal como consecuencia del intercambio de electrones entre átomos, figura II.F.b.

A pesar de la excitación de los electrones, el material es eléctricamente neutro, ya que existen dentro de este tan tos huecos como electrones se han excitado. El movimiento - de estos portadores de carga es caótico y no presenta una - corriente neta. Ahora bien, cuando aplicamos un campo eléctrico, el movimiento de los electrones libres es hacia la -

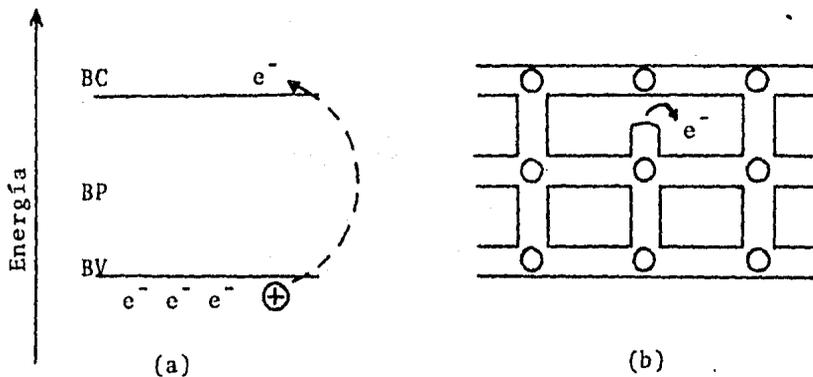


Fig. II.F. Formación de huecos (a) energéticamente; (b) en la red cristalina.

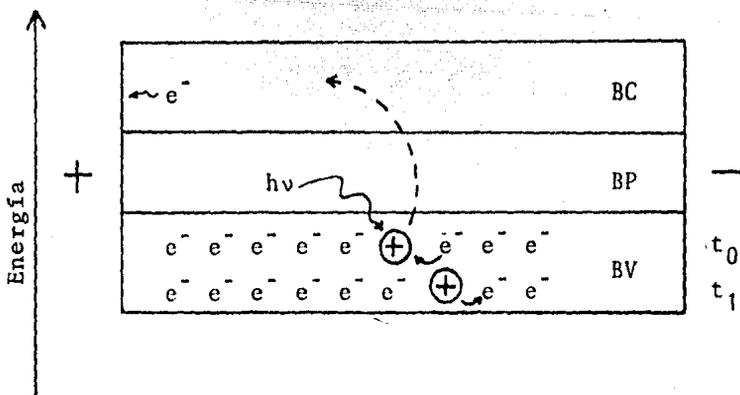


Fig. II.G. Representación de la conducción en un semiconductor.

parte positiva. Los electrones de la banda de valencia también se dirigen hacia la parte positiva, para ocupar los lugares que dejaron los electrones excitados, dejando nuevos sitios vacíos que pueden ser ocupados por otros electrones, resultando de esta forma un movimiento aparente de los huecos a la parte negativa. De esta manera se produce la conductividad en los semiconductores, figura II.G.

En todo semiconductor, existen este tipo de portadores de carga, electrones y huecos, pero éstos no siempre están en la misma proporción.

El semiconductor en que, a causa de la ruptura de enlaces de valencia, se forman la misma cantidad de huecos que de electrones libres, es llamado "intrínseco", y son cristales extremadamente puros. Para semejante semiconductor la densidad de huecos ( $P_i$ ) en la banda de valencia es igual a la densidad de electrones ( $N_i$ ) en la banda de conducción y ambas clases de portadores contribuyen a la corriente eléctrica (corriente intrínseca), es decir, la densidad de corriente eléctrica bajo un campo eléctrico aplicado se compone de igual número de cargas positivas y negativas. La corriente que se crea debido al movimiento de los electrones libres se denomina corriente electrónica y aquella producida por el movimiento de los electrones acoplados a enlaces de valencia se denomina corriente por huecos.

Un segundo tipo de semiconductor es aquél cuyas propie-

dades dependen de pequeñas cantidades de impurezas dentro del cristal. El semiconductor cuyas propiedades físicas dependen de la presencia de impurezas se denomina "extrínseco" y la conductividad que origina la impureza, lleva el nombre de conductividad extrínseca. En este tipo de semiconductor la densidad de portadores de carga es diferente.

Al introducir impurezas en un cristal, éstas ocupan lugares en la red que tendrían otros átomos del cristal y según el tipo de impureza podemos distinguir dos clases, la llamada "donadora", que son elementos que producen electrones adicionales que quedan sin enlazar y la "aceptora" que genera huecos.

En el caso de que la impureza sea donadora, el electrón que queda sin enlazar, tendrá una determinada energía de ionización y sólo a temperaturas bajas permanecerá alrededor de su órbita; a temperaturas normales se ioniza y contribuye a la conductividad eléctrica, dejando un ion positivo. El semiconductor que tiene este tipo de impureza se llama por exceso o "tipo n", debido a que la densidad de electrones es mayor que la densidad de huecos, ( $n_i > p_i$ ).

El semiconductor "tipo p" o por defecto, se produce por impurezas aceptoras y su conductividad es por huecos; la densidad electrónica es menor que la densidad de huecos, ( $n_i < p_i$ ). La impureza aceptora se apodera fácilmente de los electrones de un átomo base adyacente formándose un ion ne-

gativo de la impureza y un hueco en las uniones de los átomos adyacentes, el cual se mueve por el cristal.

Energéticamente se puede explicar lo que sucede cuando un semiconductor posee impurezas en su red:

Para un semiconductor tipo n, la impureza proporciona un nuevo nivel energético permitido ( $E_d$ ) dentro de la banda prohibida. Este nivel tiene una densidad electrónica alta y se encuentra cerca de la banda de conducción del semiconductor. Así, es posible promover un electrón a la banda de conducción, requiriéndose menor energía si se excita desde el nivel donador que si se extrae de la banda de valencia del semiconductor.

Si la impureza es aceptora, origina un nuevo nivel - - energético en la zona prohibida ( $E_a$ ), el cual se encuentra libre de electrones y cercano a la energía límite superior - de la banda de valencia. Para originar huecos, basta proporcionar energía con una magnitud tal que el electrón pase al nivel aceptor, y es menor que si se excitara a la banda de conducción. Ver figura II.H.

En ciertos casos, algún defecto en la red cristalina - produce semiconductores extrínsecos. Cuando falta un átomo - en la red (vacante reticular), esta vacante puede actuar como impureza aceptora, o por el contrario, si tenemos átomos ocluidos entre los átomos situados en sus posiciones normales (átomo intersticial), tales átomos pueden actuar

como donadores de electrones.

### 1.5. Portadores mayoritarios y minoritarios. (11,23).

La diferencia entre un semiconductor tipo n y uno de tipo p es la densidad de portadores de carga. En ambos casos, uno de los dos tipos (huecos o electrones) está en mayor cantidad.

Los portadores de carga que se encuentran en mayor proporción reciben el nombre de "portadores mayoritarios", y aquéllos que se encuentran en menor cantidad reciben el nombre de "portadores minoritarios". Así, para un semiconductor tipo n, los portadores mayoritarios son los electrones, mientras que para un semiconductor tipo p son los huecos. Según las condiciones de iluminación en las que se encuentre el semiconductor los portadores mayoritarios o minoritarios son los que tienen mayor importancia.

### 1.6. Fotoefectos. (19)

Los semiconductores son sensibles a la radiación electromagnética infrarrojo, visible y ultravioleta del espectro (con longitudes de onda entre  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  cm). Los efectos asociados se conocen como "Efectos Bequerel" y contribuyen a la "Fotoconductividad" que es un aumento en la conductividad del semiconductor cuando se encuentra bajo iluminación (\*). El "Efecto Fotovoltaico", que se presenta en una unión

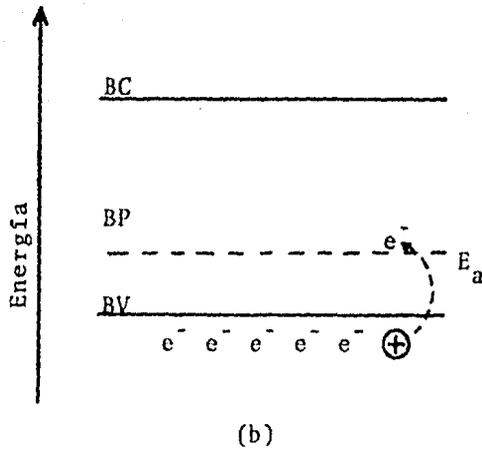
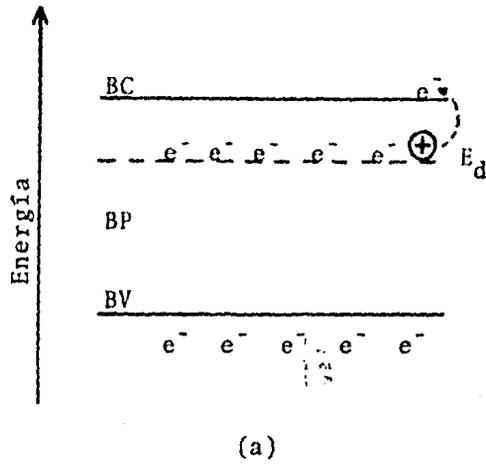


Fig. II.H. Localización del nivel energético de la impureza, (a) semiconductor extrínseco tipo n  $n_i > p_i$ ; (b) semiconductor extrínseco tipo p  $p_i > n_i$ .

metal-semiconductor o en una unión de semiconductores de diferentes tipos (\*\*) y da lugar a una fem bajo condiciones de iluminación.

La interacción de la luz con un semiconductor consiste en la ruptura de un enlace de valencia y en la transferencia de la energía de un fotón a un electrón, formándose un par de portadores libres: el par electrón-hueco. Para que el par se forme es necesario que la energía del fotón ( $\xi$ ) sea igual o mayor a la energía de la banda prohibida ( $E_{BP}$ ). La energía del fotón se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\xi = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

Donde  $\xi$  es la energía del fotón (erg);  $h$ , la constante de Plank ( $6.625 \times 10^{-27}$  erg seg);  $\nu$ , la frecuencia en  $\text{seg}^{-1}$ ;  $c$ , la velocidad de la luz ( $2.998 \times 10^{10}$  cm  $\text{seg}^{-1}$ ); y  $\lambda$ , la longitud de onda (cm).

Así, para un semiconductor de  $\text{TiO}_2$  con una energía de

---

(\*) Fotoconductividad. Efecto que se explicará ampliamente en la sección 3.2.

(\*\*) A la unión de dos semiconductores de diferente tipo, es decir, la unión de un semiconductor tipo n con uno tipo p se le conoce como unión p - n.

banda prohibida de 3.2 eV, se necesitarán fotones con una energía igual a  $5.12 \times 10^{-13}$  erg, que equivale a una  $\lambda$  de  $3.88 \times 10^{-5}$  cm y corresponde a longitudes de onda del ultra violeta.

Un proceso asociado con los fotoefectos es la "Recombinación" que es un retorno del semiconductor a su estado de equilibrio. Un electrón puede recombinarse con un hueco en "centros de recombinación" que consisten en una impureza, vacante o en general de una imperfección cristalina representados por un nivel de energía dentro de la banda prohibida.

Cuando la iluminación es constante, se produce una concentración de portadores de carga que se recombinan parcial y continuamente lográndose un nuevo estado de equilibrio. En este estado el incremento de la conductividad puede ser apreciable y observarse fácilmente.

### 1.7 Función de distribución de Fermi-Dirac.

Nivel de Fermi. (11,47).

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;

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/kT}} \quad (4)$$

Donde,  $f(E)$  es la probabilidad;  $E$ , la energía del nivel del cual se quiere conocer la probabilidad;  $k$ , es la constante de Boltzman;  $T$ , la temperatura y el parametro  $E_f$ , es la energía del nivel de Fermi.

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

La Función de Distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor intrínseco se ilustra en la figura II.I.a. En el lado izquierdo de la figura se muestra la probabilidad de ocupación de los diferentes niveles energéticos por un electrón, como una función de la energía de los niveles.

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, ya que la probabilidad de ocupación de dichos estados es cercana a la unidad. Así, en la banda de valencia habrá pocos niveles desocupa -

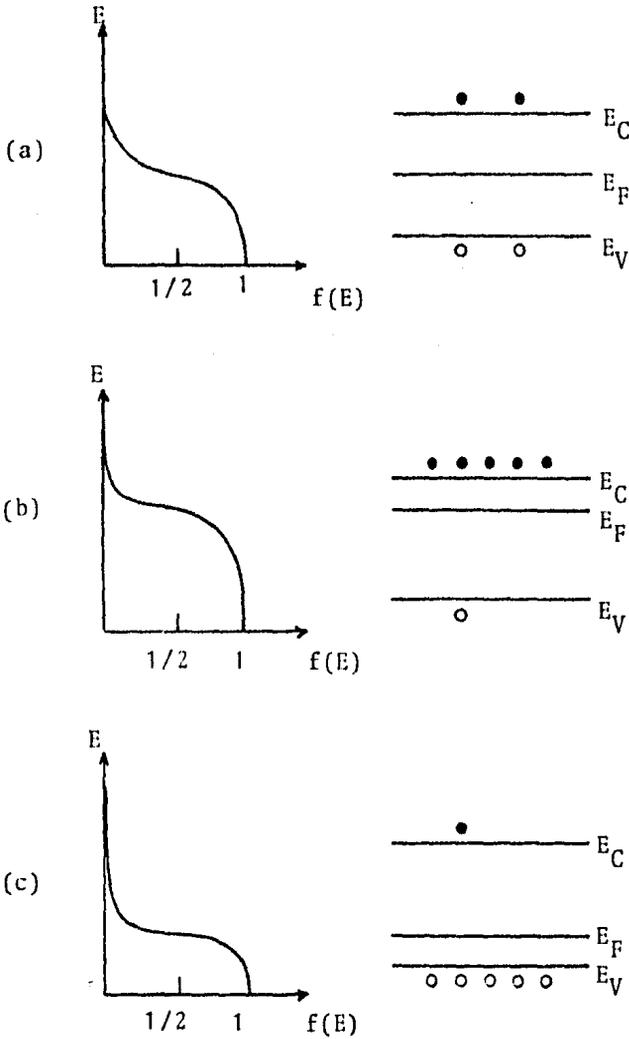


Fig. II.1. Función de distribución de Fermi-Dirac para (a) semiconductor intrínseco, (b) tipo n y (c) tipo p.

dos, es decir habrá pocos huecos.

La Función de Distribución de Fermi-Dirac es simétrica alrededor del nivel de Fermi. Así, si tenemos un semiconductor intrínseco, donde el número de niveles energéticos es igual en la banda de valencia y en la banda de conducción, además de tener la misma densidad de huecos y electrones respectivamente, el nivel de Fermi estará localizado exactamente a la mitad de la banda prohibida.

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, entonces, el nivel de Fermi se encuentra más cercano a la banda de conducción, como se muestra en la figura II.I.b. Por el contrario, para un semiconductor tipo p, el nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia, figura II.I.c.

Para niveles que están algunas unidades de  $kT$  por debajo o por encima del nivel de Fermi, la Función de Distribución de Fermi-Dirac, se puede simplificar obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$f(E) = e^{-(E - E_f)/kT} \quad (5)$$

para  $E > E_f$ , y

$$f(E) = 1 - e^{-(E_f - E)/kT} \quad (6)$$

para  $E < E_f$ . La probabilidad de ocupación por un hueco será:

$$f_h(E) = 1 - f(E) \quad (7)$$

## 2. Electroquímica básica.

### 2.1. Celdas electroquímicas. (3,9,18).

Una celda electroquímica se forma cuando se acoplan dos electrodos por medio de un contacto, y se unen las soluciones en las que se encuentran.

Las celdas electroquímicas se clasifican en:

Celda galvánica o pila. Si se emplea para producir - - energía eléctrica o química a partir de una reacción química.

Celda electrolítica. Cuando se suministra energía eléctrica de una fuente externa, produciéndose una reacción química.

La celda electrolítica cumple con lo siguiente:

- Terminales generalmente hechas del mismo material.
- Tiene por lo menos una fase que es un conductor iónico (no conductor electrónico, que permite que la carga se - transfiera por medio de iones entre las fases).

Una de las fases más importantes de la celda son los - electrodos, los cuales son la fase a través de la cual las

cargas son transportadas por movimiento electrónico.

El electrodo en el que se produce la reducción química se denomina Cátodo. El electrodo en el que se produce una oxidación se denomina Anodo.

Los electrodos pueden ser metales o semiconductores, y pueden ser sólidos o líquidos. La medición y el control del potencial de celda (diferencia de potencial entre los electrodos de la celda) es uno de los aspectos más importantes en la electroquímica experimental.

Una reacción química global que tiene lugar en la celda, realmente está formada por dos medias reacciones independientes, las cuales describen los cambios químicos reales en los dos electrodos. Cada media reacción se debe a una diferencia de potencial interfacial del electrodo correspondiente. Usualmente se centra la atención en una sola reacción, y el electrodo en el cual ocurre se le llama electrodo de trabajo. La otra media parte de la celda se estandariza usando un electrodo de una fase que mantenga una composición constante (electrodo de referencia).

La referencia primaria mundialmente aceptada es el electrodo estandar de hidrógeno (SHE), o el electrodo normal de hidrógeno (NHE) el cual tiene a sus componentes a una actividad unitaria. También se ha adoptado otro tipo de electrodos de referencia diferentes al NHE, ya que éste presenta inconvenientes durante la experimentación. Uno de los

más comúnmente utilizados es el electrodo de calomel saturado (SCE), el cual tiene su potencial de 0.242 V vs NHE.

Puesto que el electrodo de referencia tiene un potencial fijo cualquier cambio en la celda puede ser adscrito al electrodo de trabajo. Este cambio en el potencial del electrodo de trabajo puede tener dos orígenes: deberse a una reacción química que se lleva a cabo en él, y en este caso se denomina un proceso faradáico (porque cumple con la Ley de Faraday), o deberse a otros fenómenos como adsorción de especies o cargado de la doble capa y entonces denominado no faradáico.

Por otro lado, es importante conocer los factores que afectan la velocidad de reacción de los electrodos:

- a) La transferencia de masa del seno de la solución a la superficie del electrodo.
- b) La transferencia de electrones a la superficie del electrodo.
- c) Las reacciones químicas que preceden o siguen a la transferencia de electrones.
- d) Otras reacciones en la superficie, tales como la adsorción, desorción o cristalización (electrodeposición).

La función básica de una celda electroquímica es que se le proporciona una perturbación al sistema y se obtiene una respuesta medible de alguna forma, manteniendo todas

las demás variables constantes. La idea central del experimento es obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc.) del sistema al cual se le provoca la perturbación.

## 2.2 Resistencia de la celda.

Cuando el potencial del electrodo de interés es medido con respecto a un electrodo de referencia 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 la  $E$  aplicada a la celda puede calcularse como sigue:

$$E_{aplicada} = E_{eq} + iR + n \quad (8)$$

donde  $iR$  es la caída óhmica de potencial en la solución y  $n$  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.

### 2.3. Celda de tres electrodos.

En experimentos donde se puede tener una densidad de corriente alta, aparece una sobretensión como puede verse en el término  $iR$  de la ecuación (8), esta sobretensión no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia, por lo que se prefiere emplear un arreglo de tres electrodos: trabajo, auxiliar y referencia. Ver figura II.J.

En este tipo de celda se elige un electrodo auxiliar con propiedades electroquímicas que no afecten al electrodo de interés; generalmente se usa 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 durante el experimento no ha de pasar 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. Con el objeto de 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-

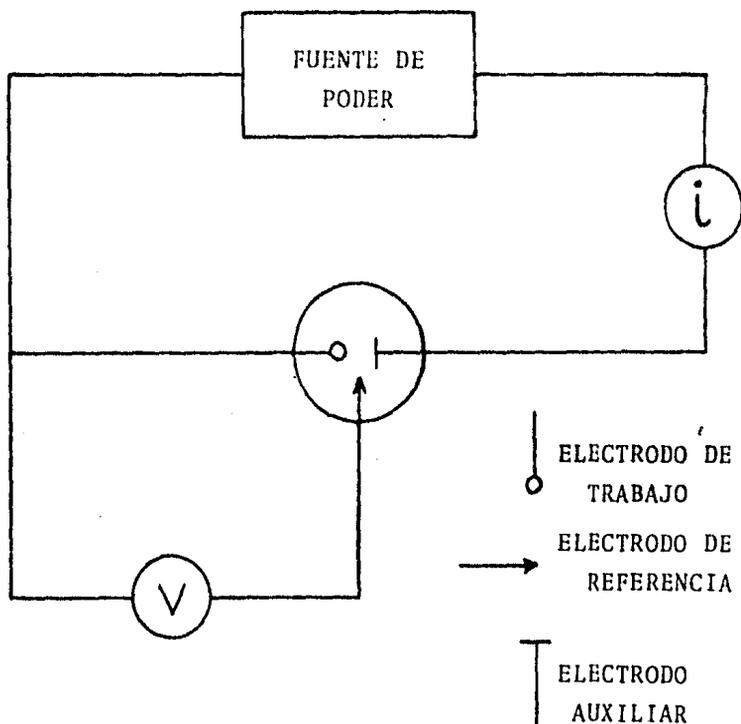


Fig. II.J. Celda de tres electodos y notación para los diferentes electodos.

último se coloca lo más cerca posible al electrodo de trabajo.

#### 2.4. Ecuación de Nernst. Un caso especial de la ecuación de Butler-Volmer.

En el contexto de la electroquímica moderna la ecuación de Nernst resulta ser un caso especial de la ecuación de Butler-Volmer:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \beta) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (9)$$

donde:

$J$  = Densidad de corriente total.

$J_0$  = Densidad de corriente de canje.

$\beta$  = Factor de simetría.

$n$  = Número de electrones involucrados en la reacción.

$F$  = Constante de Faraday.

$\eta$  = Sobretensión a la transferencia de carga.

La ecuación de Butler-Volmer es la ecuación fundamental de la cinética electroquímica, pues permite estudiar la cinética de los procesos de transferencia de carga, a diferencia de la ecuación de Nernst, que sólo es aplicable a estados en equilibrio (9,18). De acuerdo con la ecuación, resulta que la velocidad de transferencia de carga, ésto es,-

el paso de corriente a través de la interfase está gobernada por la sobretensión. La figura II.K. representa gráficamente la variación de las densidades de corriente, catódica, anódica y total en función de la sobretensión.

### 3. Fotoelectroquímica de semiconductores.

#### 3.1. Electroquímica de semiconductores.

En la interfase semiconductor-electrolito se forma una doble capa de la misma manera como la formada en la interfase metal-electrolito. La doble capa consiste de cargas de signos opuestos y de dipolos orientados en la interfase. La ordenación estructural de la interfase, denominada doble capa electroquímica, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo.

Cuando un semiconductor se pone en contacto con una solución, ocurre una transferencia de carga debido a las diferencias en las afinidades electrónicas o potencial electroquímico de las dos fases. El resultado neto es la creación de un campo eléctrico en la superficie del semiconductor. La dirección de este campo eléctrico depende de las afinidades electrónicas del semiconductor y la solución. Para un semiconductor de tipo n, en general, el campo se formará en dirección del seno del semiconductor hacia la interfase. (Fig.

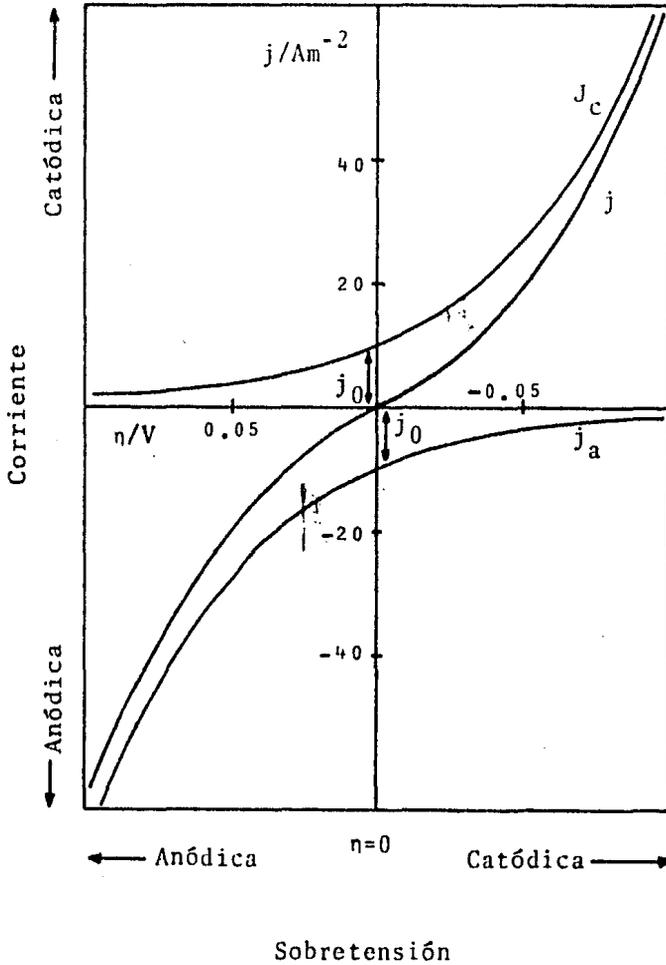


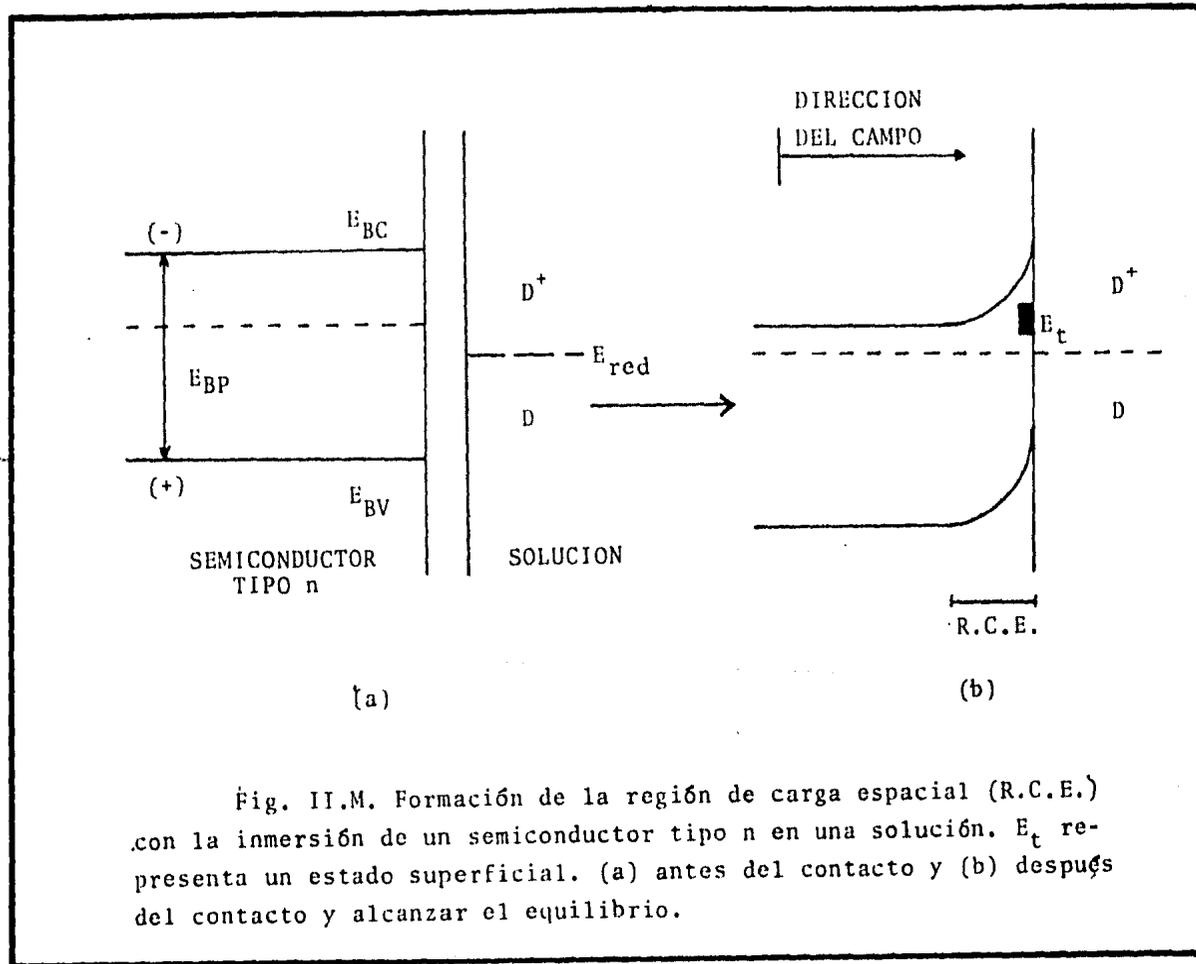
Fig. II.K. Relación de las densidades de corriente catódica, anódica, y total con la sobretensión.

II.M.). Una vez hecho el contacto se forma la doble capa, - produce un campo eléctrico que es representado como un doblamiento de las bandas, debido a que  $E_f$  del semiconductor se - desplazará hasta igualarse con el  $E_{redox}$ , pues es en la solución donde existen mayor cantidad de portadores de carga. La zona donde existe el doblamiento de bandas se le conoce como - región de carga espacial. El doblamiento implica una barrera energética que se opone a la libre transferencia de carga, - denominada Barrera de Schottky y es la representación del - campo eléctrico ya mencionado.

En los semiconductores la región de carga espacial es - aquella zona donde la distribución de cargas es análoga a la que tiene un electrolito diluído, debido a que la concentración de electrones en la intercara es baja, con respecto a - un metal, donde se tiene una capa delgada y de alta concentración electrónica en la superficie. El doblamiento de las - bandas tiene lugar (según el modelo) en la región de carga - espacial. (Fig. II.M.).

Debido al doblamiento de las bandas, los portadores mayoritarios en el caso de los electrones, se desplazarán hacia - el seno del electrodo a niveles de menor energía, produciendo el fenómeno llamado Empobrecimiento de Mayoritarios.

Sin embargo, al aplicar un voltaje externo, hacia potenciales negativos,  $E_f$  se desplazará hacia arriba, (fig. II.N.) y el doblamiento de las bandas se irá eliminando hasta alcan



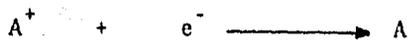
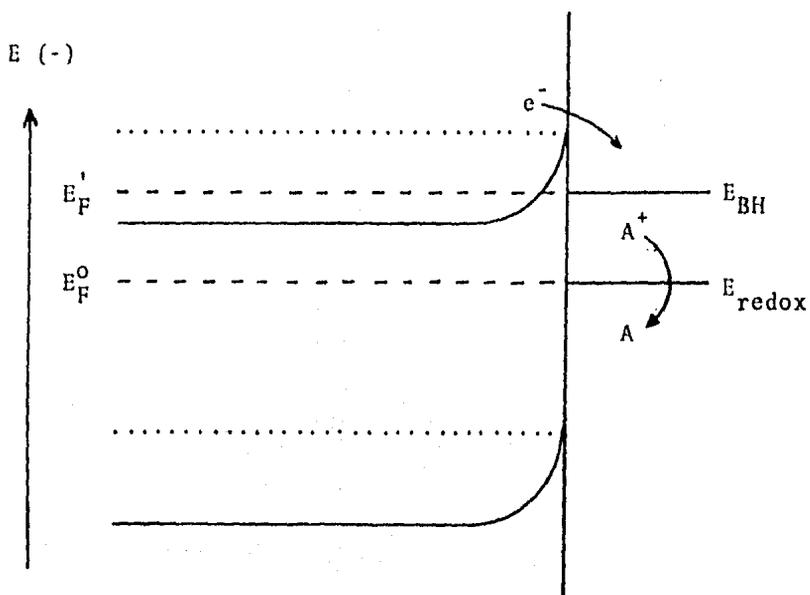


Fig. II.N. Desplazamiento del  $E_F$  al aplicar un potencial externo a la intercara semiconductor-solución.

zar un valor que se conoce como potencial de banda horizontal,  $E_{BH}$ , que es aquel potencial correspondiente a  $E_f$ , en el que ya no existe doblamiento de bandas. A este potencial los electrones pueden fluir hacia la intercara y pasar al electrolito reduciéndolo.

Es por lo anterior que en la gráfica de potencial (E) contra intensidad de corriente (i), fig. II.O., a partir aproximadamente del potencial de banda horizontal empieza a observarse una corriente de reducción, la cual, alcanzará un máximo desde el que irá disminuyendo debido a limitaciones de difusión. Por otro lado, al efectuar un barrido de potenciales hacia valores positivos, el doblamiento de bandas se acentuará y no habrá respuesta de corriente ya que no existirán portadores libres en la intercara para producir una corriente de oxidación.

Estados Superficiales. La presencia de imperfecciones de todo tipo sobre la superficie de un semiconductor da origen a niveles energéticos discretos ( $E_t$ ) que pueden hallarse dentro de la banda prohibida. Ver figura II.M.b.

Estos estados superficiales pueden estar parcialmente originados por un repentino cambio en la periodicidad de la red cristalina del semiconductor y parcialmente por un material extraño adsorbido en la superficie, átomos, iones o moléculas del electrolito.

La ocupación de estos niveles de energía ya sea por hue

cos o por electrones, depende de la posición relativa del nivel de Fermi en la superficie. Una variación del doblamiento de las bandas puede dar lugar a un cambio en la ocupación de estos niveles.

### 3.2. Fotoelectroquímica de semiconductores.

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

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

Sin embargo, los estados excitados son de corta vida (de nanosegundos a milisegundos) y los pares electrón-hueco frecuentemente se recombinan muy rápido, degradando la energía de la luz captada en calor, o en algunos casos con emi-

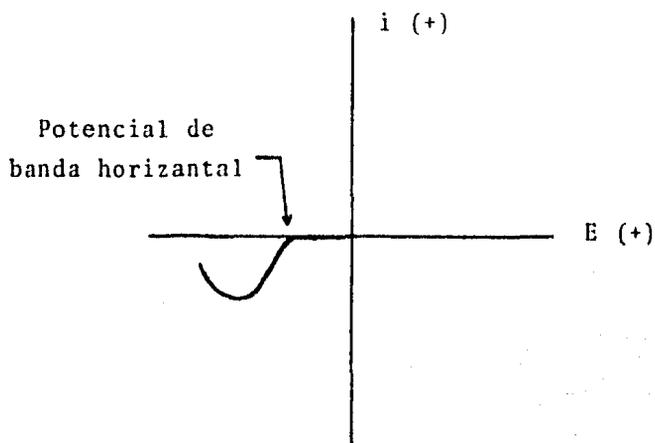


Fig. II.O. Diagrama de  $i$  vs  $E$  para un semiconductor tipo  $n$  en oscuro.

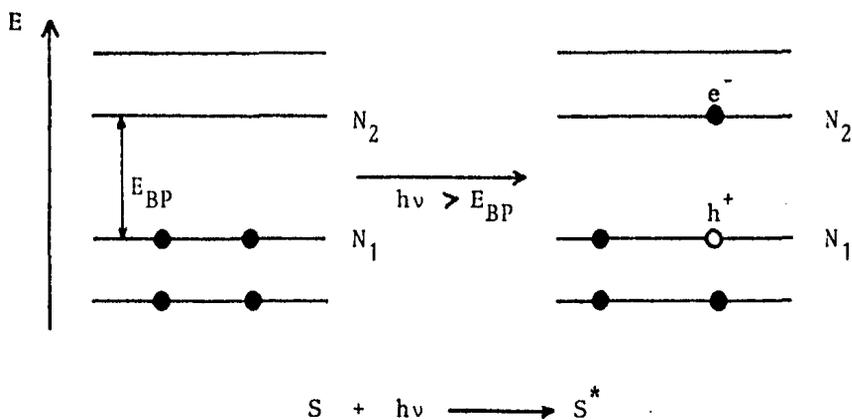


Fig. II.P. Orbitales electrónicos y absorción de la luz por átomos o molécula  $S$ .

si3n de fotones, como fosforescencia. Para lograr la utilizaci3n de la luz en otra forma que no sea calor, se debe hacer la separaci3n de los pares antes de la recombinaci3n.

La separaci3n de los pares electr3n-hueco, puede facilitarse con un campo el3ctrico, o con un campo qu3mico (3sto es, una diferencia en el potencial qu3mico, que ocurre por la presencia de una especie).

La absorci3n de la luz ocurre en forma similar en un semiconductor. Al poner en contacto un semiconductor tipo n iluminado con una soluci3n electrol3tica, se producira el doblamiento de bandas, tal como sucede en obscuro, as3 como el empobrecimiento de portadores mayoritarios, s3lo que en este caso con la formaci3n de pares electr3n-hueco, estos 3ltimos localizados en la banda de valencia, fluir3n hacia la superficie convirtiendose en agentes oxidantes de la parte reducida del par redox presente en la soluci3n. El flujo de electrones hacia el seno del electrodo y de huecos hacia la intercara con la soluci3n, evitar3 una r3pida recombinaci3n de los pares formados, (Fig. II.Q.).

La ocurrencia de reacciones qu3micas en la superficie del electrodo, tambi3n implica la posibilidad de que el material semiconductor reaccione. Esto es que, los huecos fotogenerados producidos por el semiconductor tipo n pueden causar una oxidaci3n en la superficie del electrodo, produciendo una capa que puede bloquear la reacci3n qu3mica, o que se di

suelva el electrodo. La estabilidad de los electrodos semiconductores bajo iluminación es de preponderante importancia en las celdas fotoelectroquímicas, (35).

Sin embargo, la estabilidad puede ser obtenida si se elige un par redox apropiado, o un solvente determinado, o una modificación en la superficie del semiconductor, (27,35, 36).

La formación del par electrón-hueco es, como se puede apreciar, muy importante en las reacciones de los semiconductores. En el caso de los semiconductores tipo n, la iluminación determina el comportamiento del electrodo, en obscuro se comportan como cátodos, mientras que bajo iluminación se comportan como ánodos, por lo que se les llama fotoánodos.

Por otro lado, al efectuar el barrido de potencial en electrodos iluminados, se observa que la aparición de la fotocorriente es aproximadamente a un potencial igual al de la banda horizontal, (fig II.R.). En las celdas fotovoltaicas de unión líquida, el objetivo es la producción de un flujo de corriente eléctrica, sin cambios netos que ocurran entre la solución y el electrodo o material semiconductor. Estas celdas, las cuales son un equivalente electroquímico de las celdas solares de estado sólido, utilizan un par redox en solución. Por ejemplo, si se tiene un par redox  $D/D^+$ , la oxidación que se lleva a cabo es  $D + h^+ \longrightarrow D^+$ , que puede ocurrir en el semiconductor tipo n, mientras que la reacción de

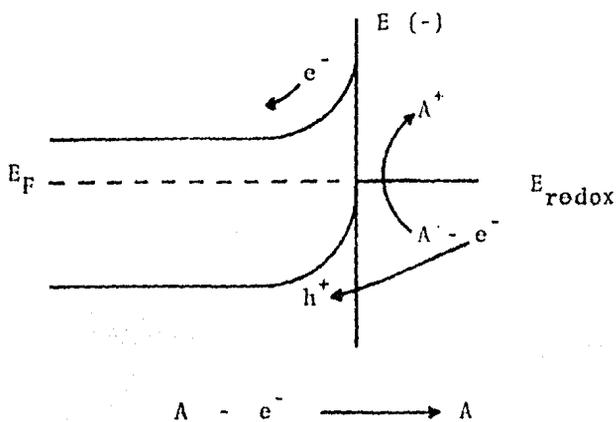


Fig. II.Q. Comportamiento de un semiconductor tipo n bajo iluminación.

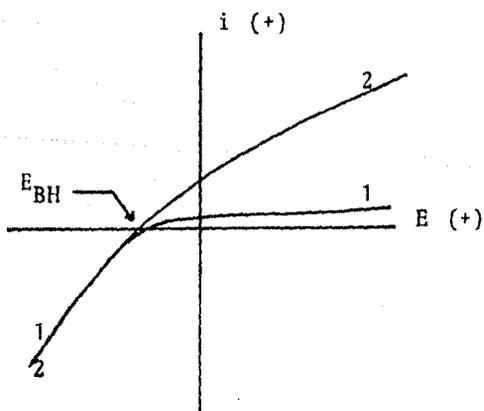


Fig. II.R. Comportamiento de un semiconductor tipo n bajo iluminación. 1 oscuro ; 2 iluminación.

reducción se lleva a cabo en el electrodo metálico,  $D^+ + e^- \longrightarrow D$ .

Pero quizá, las más interesantes desde el punto de vista del almacenamiento de la energía solar son las celdas en las que se lleva a cabo una reacción química neta. Si se conecta el electrodo semiconductor tipo n iluminado a un alambre conductor cerrando el circuito con un electrodo metálico (cátodo), se producirá un flujo electrónico cuyas reacciones de transferencia de electrones totales son, fig II.S.:

En el semiconductor:



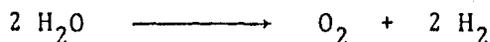
En el contraelectrodo metálico:



y la reacción completa en la celda fotoelectroquímica:



Por lo que si O y D fueran moléculas de agua se obtendría:



La configuración de la celda sería como lo muestra la figura II.T.

Otro fenómeno que se presenta al iluminar el electrodo semiconductor es la fototensión, fotopotencial o fotovoltaje

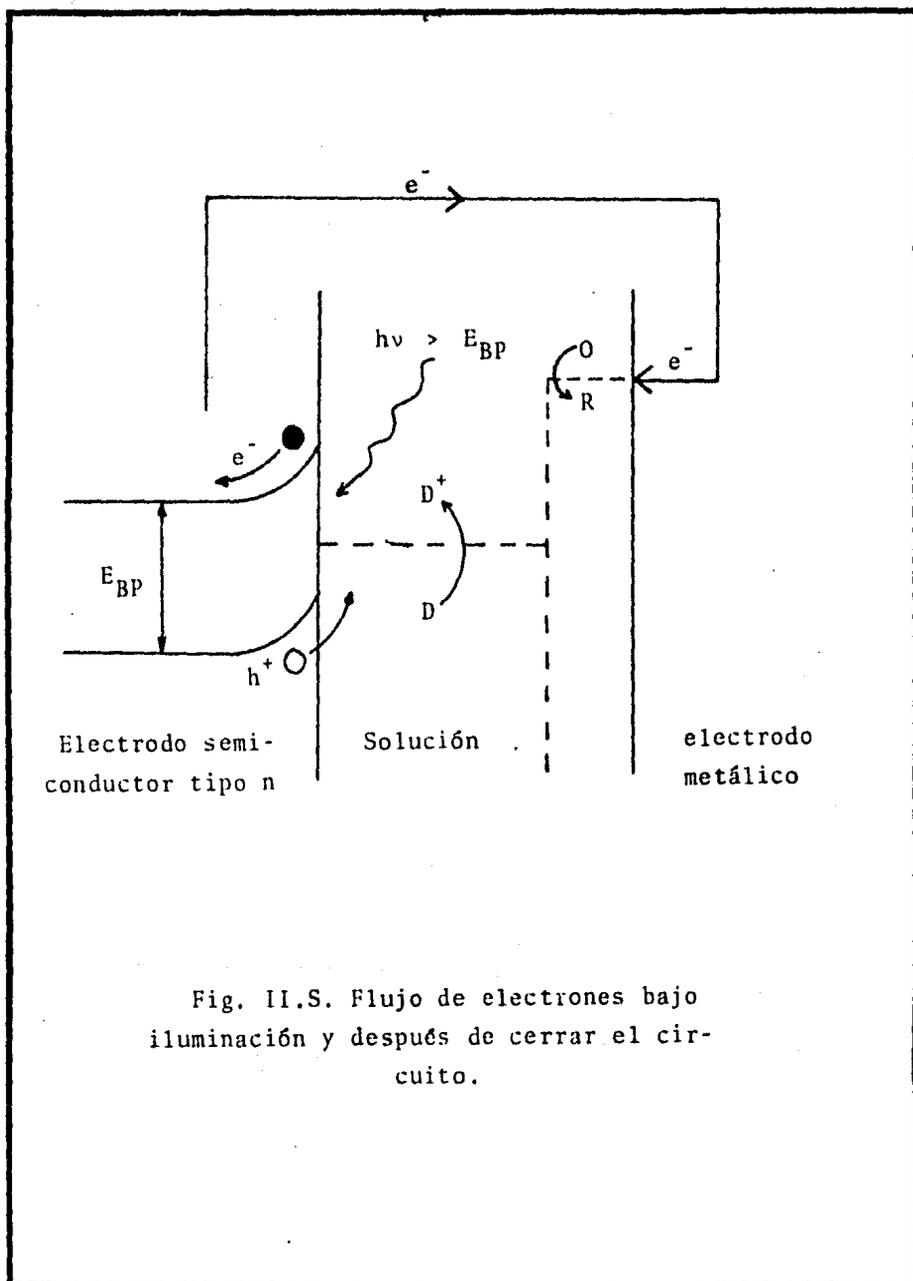


Fig. II.S. Flujo de electrones bajo iluminación y después de cerrar el circuito.

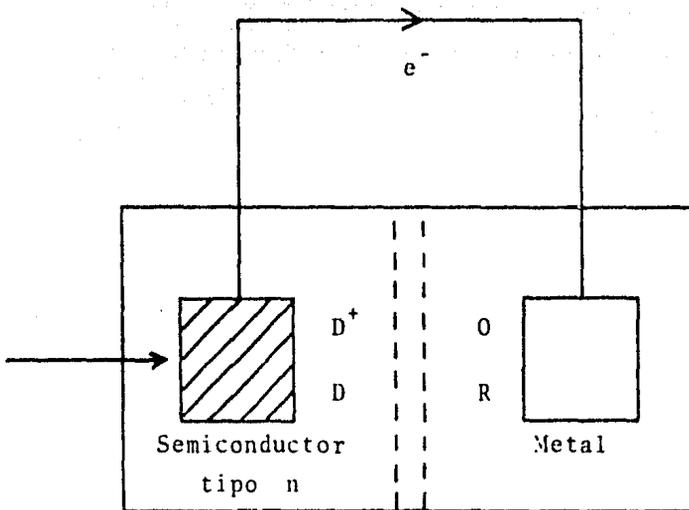


Fig. II.T. Configuración de la celda.

en que el nivel de Fermi se desplaza hacia potenciales negativos, el máximo fotovoltaje alcanzable es el potencial de banda horizontal, ya que:

$$\text{Fotovoltaje} = E_{\text{BH}} - E_{\text{redox}} \quad (10)$$

### 3.3. Configuración de celdas fotoelectroquímicas.

(34, 36, 37, 40).

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

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

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

2. Localización de los límites de banda. Los valores de  $E_{\text{BC}}$  y  $E_{\text{BV}}$ , que están representados como los correspondientes niveles redox, deben ser compatibles con las medias reacciones deseadas. La localización no sólo depende de la naturaleza

za del solvente y de la adsorción específica de carga iónica en la interfase.

3. Estabilidad. La estabilidad es muy importante en la construcción de los electrodos. El problema principal con los electrodos semiconductores tipo n, es que los huecos generados al moverse hacia la interfase pueden oxidar al electrodo mismo. Si el potencial estandar del par redox, es más positivo que el  $E_D^0$  (potencial estandar de disolución anódica), un ataque directo de los huecos a el semiconductor es termodinámicamente posible (31). En este caso se puede cambiar el solvente por uno no acuoso o disminuir la actividad del agua, entonces  $E_D^0$  puede hacerse más positivo y la estabilidad puede ser aumentada.

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

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

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

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

En lo que respecta a los tipos de celdas de unión líquida y estado sólido, presentan una serie de propiedades como son:

1. Existe un contacto preferente entre el material policristalino y la solución (celdas de unión líquida), mientras que en celdas de unión de dos sólidos existen problemas de contacto.

2. En las celdas de unión líquida existe la posibilidad de regenerar los electrodos mediante lavados ya sea con ácidos o con bases, mientras que en las celdas policristalinas de estado sólido no son fáciles de regenerar.

3. El costo de fabricación de las celdas de unión líquida es menor y en especial, cuando se utilizan electrodos policristalinos. Dentro del costo no sólo se incluye el valor monetario, sino también la energía empleada en su construcción.

4. La poca estabilidad por tiempos prolongados, debido a problemas de corrosión tanto química como fotoinducida, es una desventaja de las celdas de unión líquida.

5. Se requiere un volumen grande de electrolito en las celdas de unión líquida lo que hace su tamaño mayor.

#### 4. Análisis de las técnicas empleadas.

##### 4.1. Sinterizado. (16, 17).

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

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

Este proceso de enlace de polvos finos se utiliza cuando constituye un método económico de fabricación de un cuer-

po en particular.

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

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

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

En la figura II.U. se ilustra un mecanismo de sinterización esférica y consiste en la evaporación desde la superfi-

cie convexa y la condensación en la cóncava del cuello.

#### 4.2. Difracción de Rayos X. (22, 47).

La técnica de difracción de rayos X es ampliamente utilizada para el análisis estructural de polvos cristalinos.

Emisión de rayos X. Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de tres formas: 1) Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía; 2) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con objeto de generar un haz secundario de rayos X fluorescentes, y 3) Por el empleo de una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X.

Las fuentes de rayos X, como los emisores ultravioletas a menudo producen un espectro continuo y uno discontinuo (líneas); ambos tipos son importantes para el análisis.

Difracción de rayos X. En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa provoca dispersión. Cuando son dispersados rayos X por el medio ambiente ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción: Cuando un haz de rayos

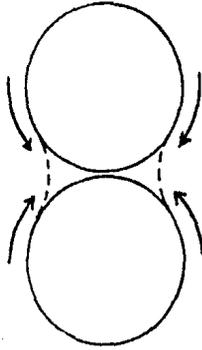


Fig. II.U. Transporte de masa en la sinterización de esferas.

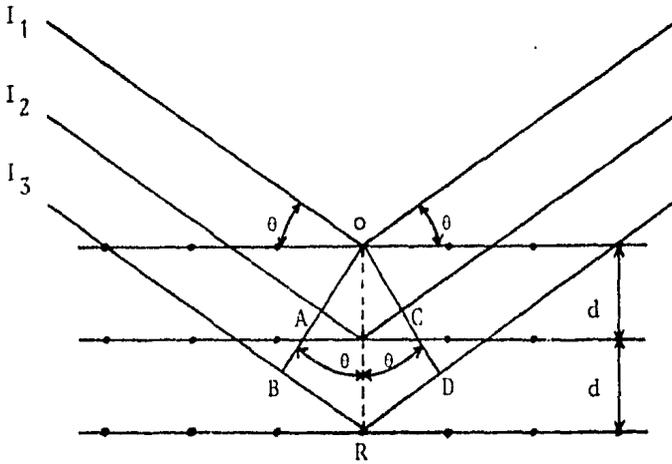


Fig. II.V. Difracción de rayos X por un cristal.

X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo  $\theta$ , - una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Los requisitos para la difracción son: 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y 2) los centros de dispersión deben estar distribuidos en una forma muy regular.

W.L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se representa en la figura II.V. En ella un haz estrecho incide en la superficie del cristal con un ángulo  $\theta$ ; hay dispersión como consecuencia de la acción recíproca de la radiación con los átomos situados en O, P y R.

Si la distancia

$$AP + PC = \lambda n \quad (11)$$

donde  $n$  es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD, y el cristal reflejará la radiación X. Pero se ve fácilmente que

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (12)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, pode-

mos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo  $\theta$  son :

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (13)$$

La ecuación anterior se llama la ecuación de Bragg y es de una importancia fundamental.

Obsérvese que los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición que

$$\operatorname{sen} \theta = n \lambda / 2 d \quad (14)$$

En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva.

Medición de la difracción. Para estudios de difracción analíticos, la muestra se reduce a un polvo muy fino homogéneo. En tal forma, el enorme número de pequeños cristales se orienta en todas las direcciones posibles; así cuando un haz de rayos X atravieza el material, un número importante de partículas puede esperarse que se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamiento interplanar.

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

El registro de la difracción de rayos X puede hacerse - de varias formas: registro fotográfico y registro electróni-

co. En el registro fotográfico se utiliza una película dispuesta dentro de una cámara de polvo. El registro electrónico proporciona un registro que relaciona el ángulo del goniómetro donde se coloca la muestra con la intensidad relativa correspondiente a un plano. (Fig. II.W.).

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

La identificación de los cristales es empírica.

La American Society for Testing Materials (ASTM) publica tarjetas para archivo que contiene espaciamientos  $d$  e intensidades de líneas relativas para compuestos puros; se han compilado datos de casi 10 000 materiales cristalinos, (22).

#### 4.3. Voltametría Cíclica.(3,7,9)

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

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

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

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

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

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

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

En tales condiciones, la masa transferida aparece mediante la combinación de procesos de difusión y migración, y por varias razones es conveniente simplificar el proceso aun más suprimiendo el papel desempeñado por la migración. En una solución diluída, el agotamiento del electrolito en las inmediaciones del electrodo da como resultado un incremento de la resistencia óhmica que presenta diversos inconvenientes instrumentales, ya que parte del potencial aplicado se emplea en la caída  $iR$  ( $i$ =intensidad de corriente,  $R$ =resistencia). Esta caída óhmica tiende probablemente a un continuo cambio de forma, cuyas consecuencias se ignoran. Todas estas incertidum-

bres pueden disiparse añadiendo en exceso al sistema, un electrolito soporte o inerte, cuya función es mantener uniforme una baja resistencia óhmica constante de la solución, y que el transporte del material electroactivo a la superficie del electrodo se produzca solamente por difusión.

De los métodos electroquímicos mencionados anteriormente del que se puede obtener mayor información con una curva  $i$ - $E$  obtenida directamente, es la voltametría. En esta técnica, el potencial es barrido con respecto al tiempo linealmente, con velocidades variables. También se le puede conocer a la voltametría como cronoamperometría de barrido lineal de potencial. Una curva típica de voltametría es la que se muestra en la figura 11.X.

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

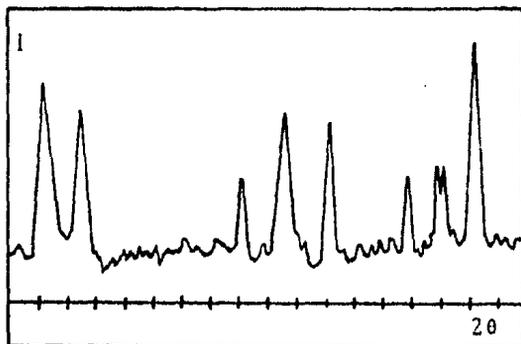


Fig. II.W. Diffractograma.

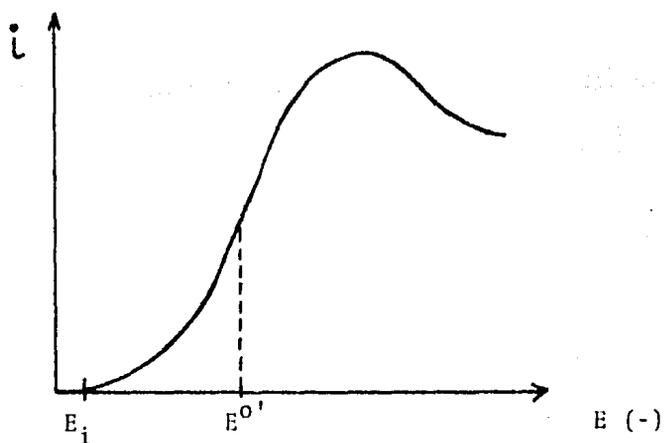


Fig. II.X. Curva típica de  $i$ - $E$  obtenida en voltametría.  $E_i$  es el potencial inicial.

Consideremos ahora, qué pasará si se regresa el barrido de potencial. De repente, se cambia la dirección del potencial hacia positivo, y en las vecindades del electrodo existe una alta concentración de especie reducida. Conforme el potencial avanza, entonces pasa por  $E^{\circ}$ , y la especie reducida se oxida y fluye una corriente anódica, obteniéndose una curva con un pico, muy similar a la anterior por las mismas razones. A esta técnica de variación lineal del potencial del electrodo de trabajo entre dos puntos fijos de potencial, se le llama voltametría cíclica. (Fig. II.Y.).

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

La ecuación que rige la intensidad de pico es:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^* \quad (15)$$

donde:

$n$  = No. de electrones intercambiados.

$A$  = Area del electrodo,  $\text{cm}^2$

$D_o$  = Coeficiente de difusión de las especies,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$v$  = Velocidad de barrido de potencial,  $\text{V/s}$

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

$i_p$  Intensidad de corriente del pico, Amperes

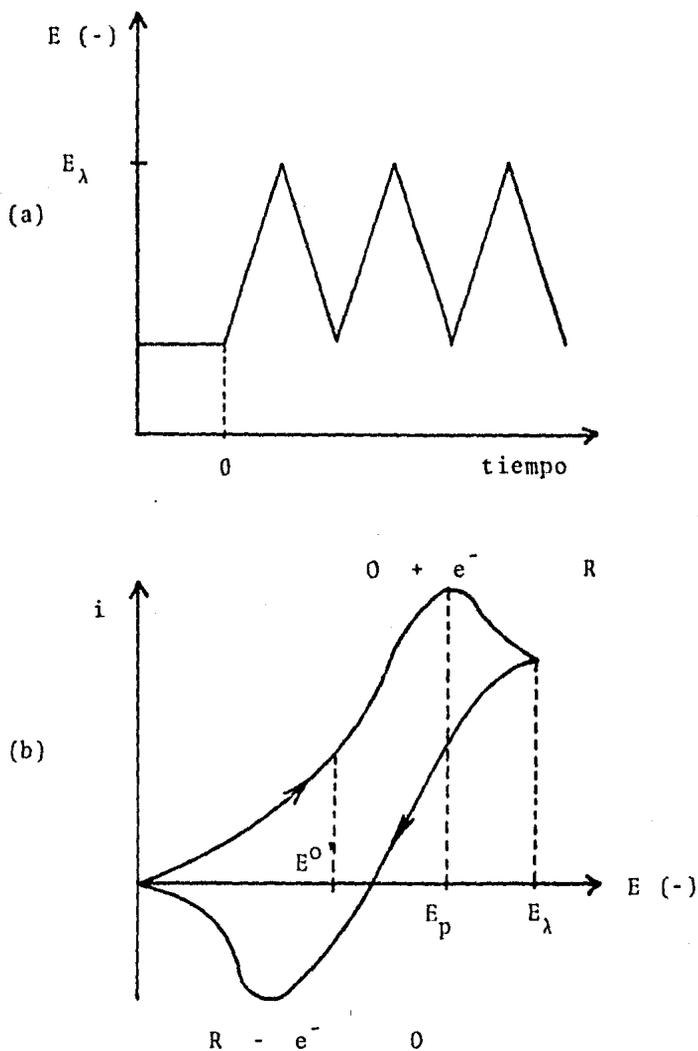


Fig. II.Y. Voltametría Cíclica. (a) Barrido cíclico de  $E$  vs  $t$ . (b) Voltamograma cíclico resultante.

## 5. Oxido de titanio como semiconductor.

### 5.1. Materiales monocristalinos y policristalinos.

(17, 12).

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

Es raro encontrar el extremo de perfecto orden (fig. II. Z.), en el cual el patrón atómico o unidad reticular cristalina se extiende intacta a través del sólido, manifestandose en forma macroscópica. Es más común encontrar cristales que tienen pequeñas imperfecciones en el patrón atómico, (fig. II. Z. b.).

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

El término "monocristal" implica un sólido en el cual el patrón atómico está interrumpido por pequeñas imperfecciones

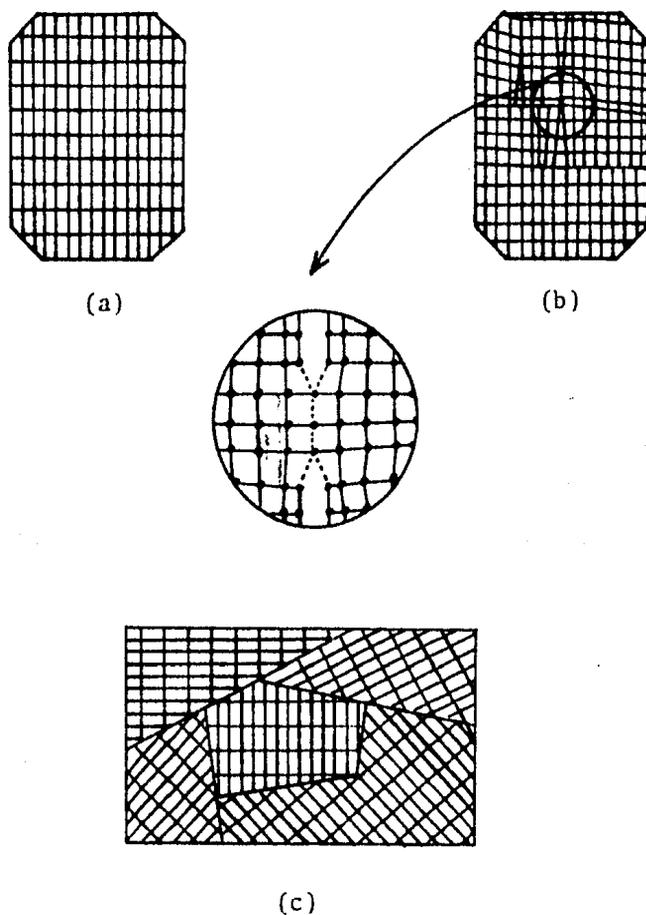


Fig. II.Z. Representación bidimensional de orden cristalino: (a) monocristal perfecto, (b) monocristal con imperfección y (c) material policristalino.

y para muchos casos esas imperfecciones se ignoran.

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

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

Un policristal es una sola fase, y consiste en un agregado de cristales que tienen diferente orientación, (fig. II. Z.c.). Los cristales individuales (monocristales) en tales - agregados se les conoce como granos.

## 5.2. Propiedades y características del $TiO_2$ .

(15, 16).

El titanio se encuentra en la naturaleza en forma de minerales como: rutilo (tetragonal), anatasa u octahedrita (tetragonal), brookita (ortorrómbico), ilmenita ( $FeTiO_3$ ) y perouskita ( $CaTiO_3$ ). Pueden ser preparados por combinación directa de titanio y oxígeno; por tratamiento de sales de titanio en solución acuosa; por la reacción de compuestos de titanio inorgánicos y volátiles con oxígeno; por oxidación o hidrólisis de compuestos de titanio orgánicos.

Todos los minerales son de color blanco, insolubles en -

en agua, ácidos inorgánicos (diluidos), ácidos orgánicos y álcalis diluidos. Solamente son solubles en  $H_2SO_4$  y HF, cuando están concentrados y en caliente. Un calentamiento prolongado del mineral, lo hace más insolubles. Puede fundirse con bisulfato de potasio o carbonatos, para formar titanatos alcalinos. Posee probablemente, el mayor poder de recubrimiento de todos los pigmentos inorgánicos blancos.

La anatasa y el rutilo son polvos policristalinos de apariencia terrosa, opaca, que tienen buena adherencia al pastillado y presentan alto índice de refracción.

La tabla I muestra algunas propiedades físicas para los tres minerales de dióxido de titanio, (15).

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.

### 5.3. Usos y aplicaciones.

El óxido de titanio se ha utilizado desde hace muchos años, su desarrollo ha tenido una variación, y se utiliza como semiconductor y fotocatalizador, debido a la respuesta que presenta al ser iluminado.

En la tabla II, se ilustran algunas reacciones que se han obtenido con  $TiO_2$  iluminado, ya sea como electrodo en celdas fotoelectroquímicas o como fotocatalizador.

PROPIEDAD	ANATASA	RUTILO	BROOKITA
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónico
Pto. de fusión °C	--	1825	--
Gravedad específica	3.90	4.27	4.13
Índice de refracción	2.52	2.72	2.63
Dureza (escala Mohs)	5.5 - 6.0	7.0 - 7.5	5.5 - 6.0
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	$5.5 \times 10^{-8}$	--	--
a 1200°C	--	0.12	--

Tabla I. Propiedades físicas de los minerales de Titanio.

REACCION	POLVO	COMENTARIOS	REFERENCIA
1. $H_2O \longrightarrow H_2 + O_2$	TiO <sub>2</sub>	Rutilo utilizado en forma de electrodo.	(42)
2. $2H^+ + 1/2O_2 + 2Cl^- \longrightarrow H_2O + Cl_2$	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> utilizado en forma de electrodo. Fase líquida.	(35)
3. $RCOOH \longrightarrow RH + CO_2$	Pt/TiO <sub>2</sub>	Partículas de TiO <sub>2</sub> con Pt disperso en la superficie. Se utilizan como catalizador. Fase líquida.	(35)
4. $H_2O \longrightarrow H_2 + O_2$	Pt/TiO <sub>2</sub>		(38.39)
5. $2CH_4 + NH_3 + 2H_2O \longrightarrow H_2NCH_2COOH + 5 H_2$	Pt/TiO <sub>2</sub>		(33)
6. $M^{n+} \longrightarrow M$	TiO <sub>2</sub>		(35)
7. $CO_2 \longrightarrow CH_3OH, HCOH$	TiO <sub>2</sub>	Partículas de TiO <sub>2</sub> . Se utilizan como catalizador bajo iluminación. Fase líquida.	(35)
8. $N_2 \longrightarrow NH_3$	Fe/TiO <sub>2</sub>	Fe disperso en la superficie del TiO <sub>2</sub> . Catalizador. Fase gas.	(35)
9. $RH \longrightarrow$ Cetonas	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> utilizado en partículas como catalizador. Fase gas.	(35)
10. $CN^- + 2 OH^- \longrightarrow CNO^- + H_2O$	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> anatasa o rutilo. Catalizador. Fase líquida.	(28)

Tabla II. Procesos fotosintéticos y fotocatalíticos para n TiO<sub>2</sub>.

Las reacciones 1 y 4 de la tabla, se refieren a la foto-oxidación del agua, que da como productos  $H_2$  y  $O_2$ . El  $H_2$  se puede utilizar como combustible. También se ha logrado dilucidar el mecanismo de la formación de  $O_2$  en las hojas verdes, haciendo la similitud entre el  $TiO_2$  y la clorofila.

La depositación de metales mostrada en la reacción 6, es otra aplicación que tiene una importancia preponderante en la electroquímica moderna, ya que el alto costo de la energía eléctrica ha elevado el costo de estos procesos.

La síntesis del metanol, o del aldehído fórmico a partir de  $CO_2$ ; la síntesis de amoniaco o la síntesis de aminoácidos, son todas ellas importantes y económicas ya que las materias primas de las que se parte son baratas y no requieren gran cantidad de energía.

La oxidación del ion  $CN^-$  (reacción 10) es muy útil, ya que mucha de la contaminación actual es debida a esta especie y puede eliminarse fácilmente con este tipo de electrodos.

Todas las reacciones anteriores y muchas más que se llevan a cabo con otro tipo de polvos semiconductores, están en etapa de investigación y de adecuamiento, pero se está trabajando sobre ello para que pronto puedan ser utilizados a gran escala.

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

#### 6. Preparación de los materiales para estudio de los electrodos.

##### 6.1. Obtención de Rutilo.

Estudios previos reportan el uso del  $TiO_2$  como semiconductor, y según el tipo de proceso y criterio del investigador se emplean materiales monocristalinos o policristalinos tanto de rutilo como de anatasa. Es por ello que en el presente estudio se utilizan las dos formas cristalinas anteriores, y como sólo se dispone de anatasa y titanio metálico, se hace la transformación a rutilo.

El rutilo se obtiene de dos maneras diferentes:

##### a) Transformación de Anatasa a Rutilo.

Se utiliza anatasa (R.A.) y se realizan experiencias a diferentes temperaturas y tiempos. Las condiciones experimentales son las siguientes:

Transformación	T (°C)	t (hr)
A	600	24
B	900	48
C	900	77
D	1000	24

### b) Transformación Titanio metálico a Rutilo.

Por medio de la oxidación de Ti también se puede obtener rutilo. Para saber las condiciones óptimas de la transformación se realizan las siguientes experiencias:

Transformación	T (°C)	t (hr)
E	700	12
F	800	24
G	1000	17

### 6.2. Fabricación de pastillas. Prensado y Sinterización.

Para la caracterización del material, se deben fabricar electrodos que sean manuales y de fácil construcción en el laboratorio. La forma más accesible es el pastillado ya que sólo se requiere de una prensa y un molde. El molde se llena con cierta cantidad de polvo de  $TiO_2$  y se prensa para su compactación. El control de la presión es un factor que afecta la calidad de la pastilla. En este estudio no se controla la presión aplicada ya que la prensa no cuenta con manómetro.

La sinterización ( sección 4.1. ) nos sirve para tener una mayor adherencia de los polvos por medio de temperatura y como en el presente trabajo se emplean rutilo y anatasa,-

la temperatura de sinterización de ésta última debe elegirse de manera que no afecte su estructura. De los resultados de las experiencias anteriores (sección 8.1.), se encuentra que si se calienta anatasa a menos de 800°C, no se afecta su estructura, por lo que la sinterización de las pastillas de anatasa se realiza a 600°C por 24 hr.

En lo que respecta a la sinterización de las pastillas de rutilo, se hace a 900°C ya que la temperatura no afecta en este caso.

Otro tipo de material que se decide utilizar son las pastillas de anatasa hidrogenada, las cuales se obtienen por calentamiento de anatasa a 600°C en atmósfera de hidrógeno por 20 min. Dificultades técnicas no permiten la obtención de rutilo hidrogenado.

### 6.3. Tipos de electrodos seleccionados para el estudio. Montaje.

Las diferencias en la técnica de fabricación de los electrodos son el tipo de  $TiO_2$  (anatasa, rutilo o mezcla), la secuencia pastillado-sinterizado y la hidrogenación. En base a estas diferencias se construyen siete tipos de electrodos policristalinos. Los pasos seguidos para cada tipo son los siguientes:

- 1) Rutilo obtenido de la transformación G (sección

- 6.1.), pastillado y sinterizado.
- 2) Rutilo obtenido de la transformación D (secc. - 6.1.), pastillado y sinterizado.
  - 3) Rutilo obtenido de anatasa pastillada, transformado y sinterizado en la misma etapa.
  - 4) Anatasa pastillada y sinterizada.
  - 5) Mezcla anatasa-rutilo, transformación C (secc. - 6.1.), pastillada y sinterizada.
  - 6) Anatasa hidrogenada (secc.6.2.). Hidrogenación como polvo, prensada y sinterizada.
  - 7) Anatasa hidrogenada. Hidrogenada en forma de pastilla y luego sinterizada.

Una vez obtenidas las pastillas se les acondiciona para ser utilizadas como electrodos, con un contacto óhmico - hecho por medio de una lámina de oro adherida con pintura - de plata de alta conductividad. Con el fin de evitar el contacto del oro con la solución, se recubre el electrodo con silicón sellador, el cual ayuda además a proteger la pastilla. Fig.III.A.

Se cuenta además con un monocristal de  $TiO_2$ , el cual está montado de la misma manera y sirve como patrón de comparación con los electrodos policristalinos.

## 7. Estudio electroquímico.

### 7.1. Descripción y características del equipo.

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

Con el programador se elige el potencial inicial, el límite superior e inferior, así como la dirección inicial de barrido para las condiciones de operación deseadas. Este programa pasa al potenciostato, el cual lo manda a la celda de trabajo de donde regresa una señal de intensidad de corriente que llega primero al potenciostato y luego es enviada al registrador. Esta es la operación básica de la voltametría cíclica (secc. 4.3.). Para una información más detallada de esta técnica operacional puede consultarse la referencia 24.

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

### 7.2. Construcción del electrodo de referencia.

El electrodo de referencia utilizado es un electrodo de calomel saturado (SEC), el cual se construye con la mis-

ma técnica empleada en estudios similares (20).

En la figura III.B. se muestra el electrodo ya construido.

El cuerpo del electrodo se construye en el taller de vidrio de la Facultad de Química, en donde se suelda el alambre de platino que posteriormente hace el contacto del electrodo con el circuito externo.

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

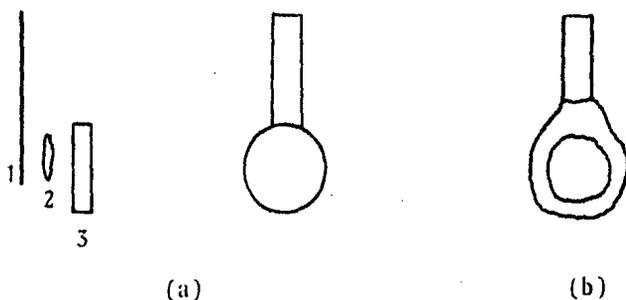
La construcción del electrodo en sí, se hace colocando una pequeña cantidad de Hg metálico hasta cubrir el alambre de platino, se añade una muestra de Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se llena con solución saturada de KCl y se tapa el electrodo.

### 7.3. Configuración de la celda de trabajo.

La celda de trabajo utilizada consta de tres compartimientos, unidos por medio de vidrio poroso. En el compartimiento del centro (fig. III.C.) se cuenta con una ventana de cuarzo para facilitar la iluminación (\*) y es donde se coloca el electrodo de trabajo. En los compartimientos late

---

(\*) El vidrio absorbe en la región ultravioleta.



- 1 Lámina de Oro  
2 Pintura de plata  
3 Pastilla

Fig. III.A. Preparación de los electrodos,  
(a) contacto ohmico, (b) electrodo montado.

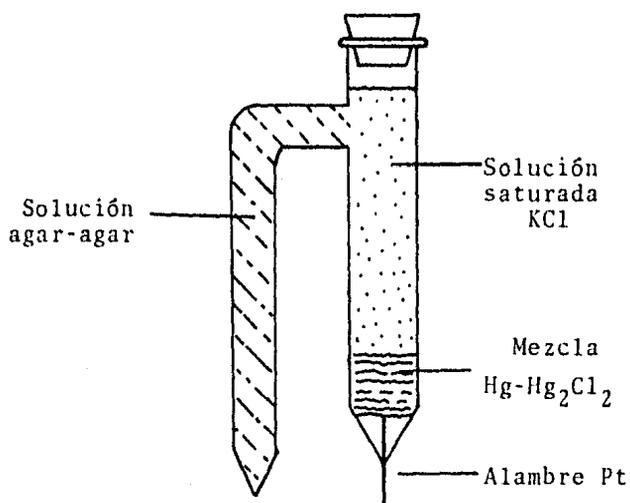
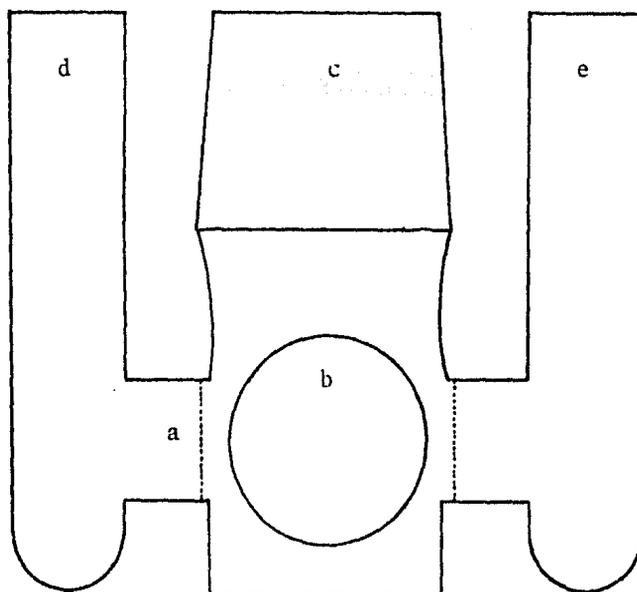


Fig. III.B. Configuración del electrodo  
de calomel utilizado.



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

Fig. III.C. Configuración de la celda de trabajo.

rales se colocan indistintamente el electrodo de referencia y el contraelectrodo. En este tipo de celda, el electrodo de referencia está separado del electrodo de trabajo, lo cual no es recomendable, ya que la caída  $iR$  puede ser grande. Lo que se recomienda en este caso es probar la magnitud de la caída  $iR$  y compensarla por medio del potencióstato para que no introduzca un error en las mediciones.

Se eligió este tipo de celdas por varias razones: se puede trabajar en condiciones de iluminación y en oscuro; el electrodo de referencia está separado de la solución de trabajo evitando así una contaminación, y porque en general es apropiada para el estudio.

#### 7.4. Sistemas electrolito soporte-electrodo semiconductor.

Una de las partes más importantes de un sistema electroquímico es el electrolito en el cual se va a trabajar. Es por ello que ahora se tiene que hacer la elección de un electrolito soporte para probar los electrodos. Las características principales que se requieren para el presente estudio son:

- Que no tenga reacciones con los electrodos.
- Deberá tener una concentración de una sal inerte aproximadamente 10 veces mayor que la especie en estudio.

- Que no presente respuesta en el rango de potencial elegido para el estudio con un par redox - con el fin de evitar confusiones cuando se interpretan los resultados.
- Que las reacciones del par redox sean reversibles.

El primer electrolito que se decide estudiar es el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, ya que se encontró un amplio estudio con el que se puede comparar, (32). El primer paso es probar el electrolito en el rango de potencial fijado (-0.5 a +0.5 V) por medio de voltametría cíclica, que es la técnica que se utiliza para el estudio. El rango de -0.5 a +0.5 V se elige porque en el estudio mencionado anteriormente así se hace.

Se espera que no se presente respuesta alguna de los electrodos con el electrolito, para que posteriormente se agregue el par redox y se tenga la seguridad de que la respuesta presentada es debida a la oxidación y reducción del par únicamente y no se debe a el electrolito soporte o al electrodo, o a una mezcla de respuestas.

Por los resultados obtenidos con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se decide probar otros electrolitos que son el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el KCl en las mismas condiciones de concentración, velocidad de barrido y límites de voltaje.

Para efectos de comparación se prueba hacer las voltametrías con los tres electrolitos para el monocristal de

TiO<sub>2</sub>. Antes de cada experiencia el monocristal es lavado su-  
mergiendolo en una solución de HF al 30% durante 10 seg. y  
después en HNO<sub>3</sub> concentrado durante 20 seg., se lava con -  
agua destilada y se deja secar a vacío por 1 hora, (27).

El lavado ("etching") de los semiconductores es una va-  
riable que algunos investigadores consideran muy importante  
para la estabilidad (27, 36). En el caso de los electrodos-  
policristalinos, no se utiliza la técnica de lavado ya que  
se considera que es un ataque muy violento y los electrodos  
pueden dañarse, lo cual se deduce por experiencias previas-  
en donde se utilizo la misma técnica de lavado que para el-  
monocristal y el electrodo se desintegró. En un futuro se -  
podría probar con otro tipo de soluciones. Los resultados -  
de las experiencias con el electrolito soporte se presentan  
en la sección 9.1.

#### 7.5. Variación del límite superior en la voltame- tría cíclica.

Después de hacer la elección del electrolito soporte -  
adecuado (sección 9.1.) se prueba hacer las voltametrías -  
con un par redox (  $K_3Fe(CN)_6$  25 mM y  $K_4Fe(CN)_6$  25 mM ) en  
KCl 0.5 M y se observa que no se presentan picos de difu- -  
sión en el rango de -0.5 a +0.5 V, por lo que se amplia el-  
rango de potencial con el fin de observarlos si es que no -

es que no están en el intervalo esperado. Lo que se observa es que al variar el límite superior aparece un pico de reducción, el cual varia dependiendo del valor del potencial positivo al cual se llega. Se decide hacer las voltametrías con KCl 0.5 M únicamente, para observar si la presencia del par es la responsable de la presencia del pico. También se decide hacerlo con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M sin par redox, para observar si se presenta el mismo fenómeno en otro electrolito. Los resultados de estos experimentos se reportan en la sección 9.2.

#### 7.6. Adsorción de Hidrógeno.

En la sección anterior se probó hacer voltamogramas con diferentes límites superiores y se encuentra que cuando se barre solamente en potenciales negativos la intensidad de respuesta es menor que la presentada cuando se llega a potenciales positivos. Esto permite ampliar la escala de intensidad de corriente y observar procesos que antes estaban involucrados en otros de mayor magnitud. Los procesos que se presentan son la adsorción y desorción de hidrógeno, los cuales se comprueban midiendo la linealidad de la intensidad de corriente de los picos contra la velocidad de barrido de potencial y también por medio de iluminación con la lámpara de Xe.

Se prueban las adsorciones para todos los tipos de electrodos y se encuentran diferencias y similitudes entre ellos , reportadas en la sección 9.3.

### 7.7. Estudio con Par Redox.

Una vez elegido el electrolito soporte se procede a hacer voltametrías cíclicas en obscuro con par redox Ferro-Ferri Cianuro de Potasio (  $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$  ) en electrolito soporte de KCl. La elección de este par se hizo en base a su reproducibilidad y reversibilidad.

Las voltametrías cíclicas con los todos los electrodos bajo las siguientes condiciones:

Límite superior	+ 0.5 V/SCE
Límite inferior	- 0.5 V/SCE
Velocidad de barrido	100 mV/s
Conc. $K_4Fe(CN)_6$	25 mM
Conc. $K_3Fe(CN)_6$	25 mM
Conc. KCl	0.5 M

Al igual que en los experimentos anteriores, para tener una referencia se hace la voltametría cíclica con las condiciones anteriores para el monocristal.

Con el objeto de que los electrodos se estabilicen en una forma rápida, los electrodos se sumergen en la solución de especie electroactiva por un tiempo de 24 hr antes de ha

cer las voltametrías. Esta preparación del electrodo se debe a las experiencias obtenidas durante la realización de las voltametrías con electrolito soporte, en las cuales se notó que los electrodos que son sumergidos con anterioridad a la solución se estabilizan de una manera más rápida.

#### 7.8. Estudio con iluminación.

Para observar el efecto de la luz sobre los electrodos policristalinos, se hacen las voltametrías cíclicas nuevamente, pero esta vez iluminando los electrodos con la lámpara de Xe, y con las mismas condiciones con las que se hicieron en obscuro, (secc. 7.7).

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

Los pasos seguidos para cada voltametría son: Estabilización en obscuro; Iluminación; Estabilización bajo iluminación; Suspensión de la Iluminación; Nueva estabilización en obscuro.

En algunos casos además de los pasos anteriores, se prueba hacer nuevas iluminaciones o iluminaciones intermitentes para observar la rapidez de respuesta a la luz. Otra

prueba realizada para determinar esta rapidez es detener el potencial en cualquier punto, esperar que la corriente llegue a un mínimo e iluminar. Debido a las pequeñas intensidades de corriente detectadas en esta última prueba es posible el empleo de un picoamperímetro.

Una variante más en las pruebas con iluminación es el uso de especie reducida únicamente (  $K_4Fe(CN)_6$  25 mM ), decisión tomada a partir de experiencia previas con el monocristal, las cuales demuestran que la especie oxidada del par (  $K_3Fe(CN)_6$  ) debido a su color amarillo intenso absorbe una cantidad considerable de luz disminuyendo la respuesta de los electrodos a la luz.

#### IV. RESULTADOS.

#### 8. Preparación de los materiales para estudio de los electrodos.

##### 8.1. Obtención de Rutilo.

Para el control de la transformación a rutilo, se tuvo el apoyo de la técnica de difracción de rayos X (secc.4.2). Por medio de los difractogramas obtenidos se establecía si la muestra de anatasa o titanio metálico había cambiado a rutilo en su totalidad o se tenía una mezcla. Difractogramas típicos de anatasa y rutilo puros se pueden observar en las figuras IV.A. y IV.B.

Las pruebas efectuadas en la obtención de rutilo (sección 6.1.) presentaron los siguientes resultados:

Transformación	Resultado del Difractograma
A	Anatasa pura
B	Mezcla anatasa-rutilo
C	Mezcla anatasa-rutilo
D	Rutilo puro
E	(*)
F	(*)
G	Rutilo puro

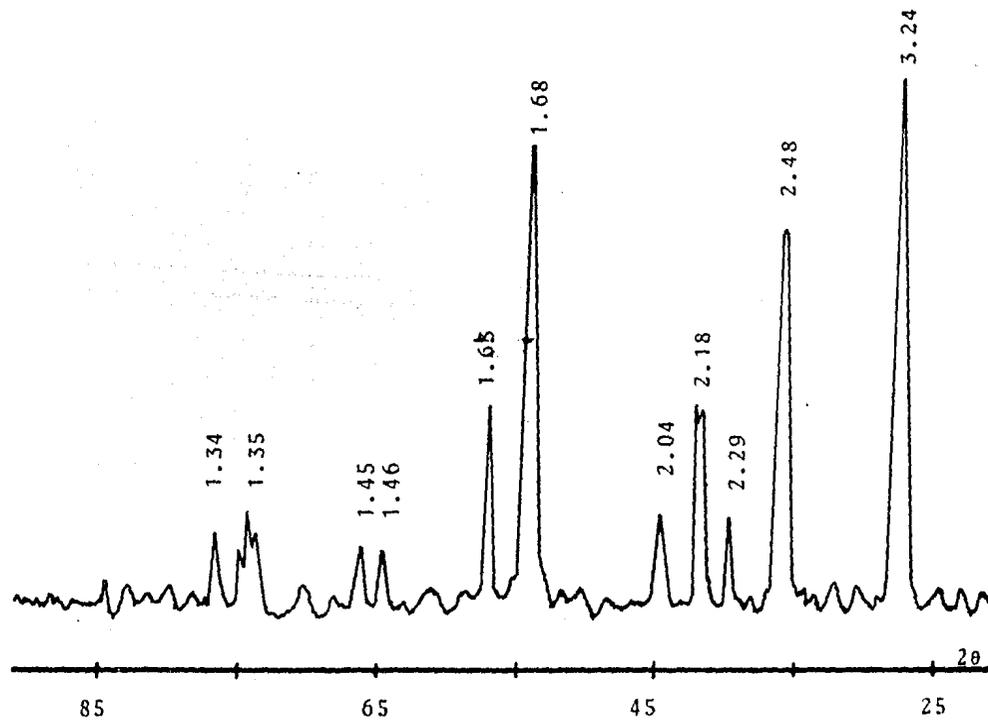


Fig. IV.A. Difractograma patrón de rutilo.  
Los números encima de los picos indican la distancia interplanar.

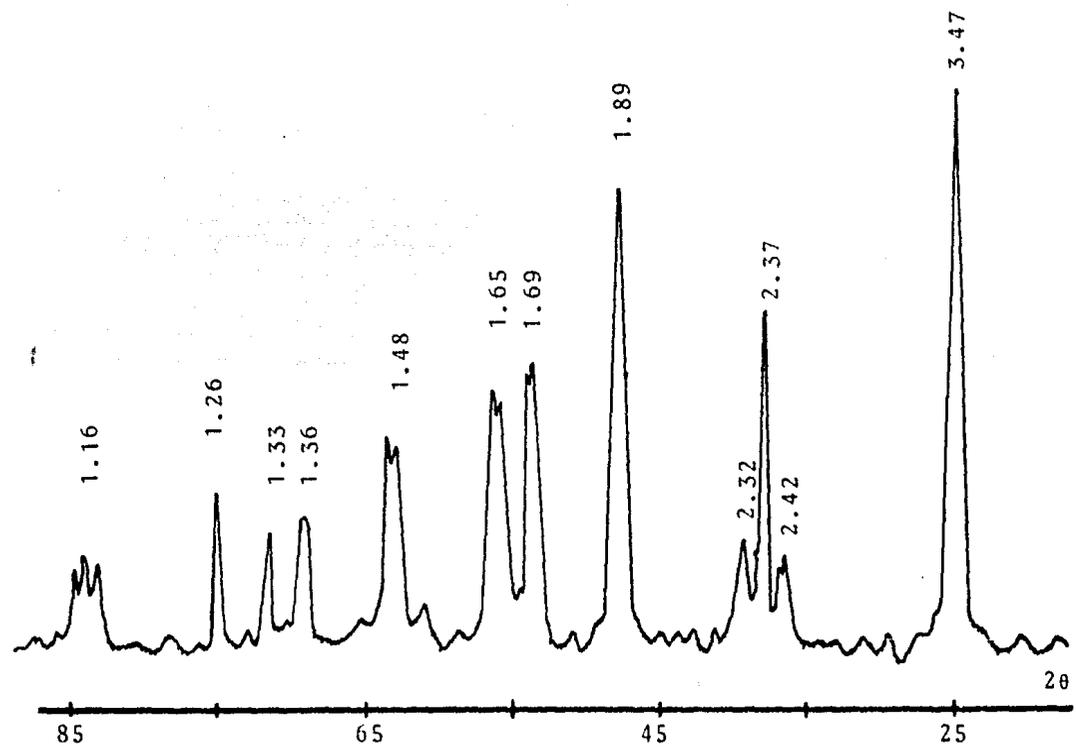


Fig. IV. B. Difractograma patrón de anatasa.  
 Los números encima de los picos indican la distancia interplanar.

En la transformación anatasa-rutilo se encontró que la temperatura crítica de transformación está entre 900 y 1000 grados centígrados, lo que concuerda con lo reportado en la literatura, en donde se encuentra que la transformación - - ocurre a  $915 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$  (15), por lo que se elige hacer la transformación para el presente estudio a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por un tiempo de 24 horas.

Por otra parte, por medio de la oxidación de titanio - también se obtiene rutilo, calentando el titanio a  $1000^\circ\text{C}$  - por 24 horas, pero las propiedades físicas de este rutilo - son diferentes a las del rutilo obtenido por medio de anatasa, ya que el primero es de color café y de consistencia terrosa (poca adherencia), mientras que el segundo es de color blanco y tiene buena adherencia al pastillado.

## 8.2. Tipo de electrodos seleccionados para el estudio. Montaje.

Las pastillas de anatasa y rutilo se sinterizaron con

---

(\*) No se reportan resultados de estas experiencias de la transformación titanio-rutilo, ya que se encontró que a las condiciones establecidas la oxidación se realiza superficialmente y no es posible obtener la cantidad necesaria de óxido superficial para hacer el análisis de rayos X, (13).

las condiciones determinadas en la sección 6.2., obteniendo se buenos resultados para todas, excepto para el rutilo obtenido a partir de titanio, el cual no se adhiere bien, resultando pastillas de poca consistencia. Se probó calentarlas hasta 1500°C sin resultado positivo, por lo que no se les considera en el presente estudio.

Por lo que respecta a las otras pastillas, en general disminuyen su tamaño después de la sinterización, pero en especial las hechas de la forma 3 (secc. 6.3.), las cuales disminuyen más su tamaño y toman una coloración gris; esta disminución de tamaño le proporciona una mayor compactación y por lo tanto son menos porosas que las otras. Los electrodos 5 son los que menos disminuyen su tamaño, pero también son los más frágiles a pesar de la sinterización. Los electrodos 6 y 7 (hidrogenados) adquieren una coloración azul pizarra que no es homogénea.

Por medio de análisis de difracción de rayos X se comprobó que las pastillas eran del tipo que se deseaba: anatasa pura, rutilo puro o mezcla.

Se midió el área superficial de los electrodos por medio de un pantógrafo, el cual dibuja el área aumentada para una mayor facilidad en la medición. Este procedimiento no es muy exacto, pero el error que se comete no es muy grande ya que se hicieron varias mediciones para una misma pastilla y el valor obtenido de área es prácticamente el mismo.-

El mayor error que se comete es el de tomar sólamente el -  
 rea superficial del electrodo para obtener la densidad de -  
 corriente, ya que la solución penetra en él y el área de -  
 contacto real cambia, pero no se tiene disponibilidad de me -  
 dir áreas efectivas y se toma la superficial como la total.

## 9. Estudio electroquímico.

### 9.1. Sistemas electrolito soporte-electrodo semiconductor. (\*).

Se hizo el estudio de los electrodos de  $TiO_2$  con  $H_2SO_4$   
 0.5 M como se explicó en la sección 7.4. y se observa que -  
 en general todos presentan respuesta tanto de oxidación co -  
 mo de reducción. Algunos presentan una de mayor magnitud -  
 que los otros, y la forma del voltamograma difiere entre -  
 ellos, (figuras IV.C.1. y IV.C.2.).

Otras observaciones que se pueden hacer son las si -  
 guientes: Se presenta inestabilidad de los electrodos con -  
 este electrolito, ésto es, las respuestas varian mucho de -  
 magnitud antes de estabilizarse; algunos electrodos (3 y 5)

---

(\*) Los electrodos están referidos a un número que corres -  
 ponde a la naturaleza que tienen, esta naturaleza está ex -  
 plicada en la sección 6.3.

se colorean de azul en la superficie, lo cual es tentativamente explicado por la formación de un hidruro (cosa que no se comprobó). Es por ello que no satisface los requerimientos para el estudio y se decide cambiar por otro.

El siguiente electrolito utilizado fue el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M y se observa que en general disminuye la respuesta de los electrodos (excepto en el caso de los electrodos 4), la cantidad de picos es menor y de menor magnitud. Se nota que las respuestas son más estables y que los electrodos no tienen ningún efecto del electrolito, fig IV.D.1. y IV.D.2. A pesar de que la respuesta disminuye, algunas de las formas de los voltamogramas son similares a las del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por lo cual tampoco se considera apropiado para el estudio.

Debido a la similitud entre los voltamogramas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se decidió cambiar a un electrolito que no tenga algo en común con ellos. Se eligió  $\text{KCl}$  0.5 M, ya que es ampliamente usado por su estabilidad. Los resultados obtenidos con este electrolito son mejores, porque las respuestas en general son planas, es decir, no se observan picos, aunque en algunos casos la magnitud de corriente mayor que para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lo anterior permite, en primera instancia, poder observar algún pico difusional de un par redox, y se decide utilizarlo para principiar el estudio, (fig. IV.E.1. y IV.E.2.).

Si se observan las figuras IV.F. se nota que las inten

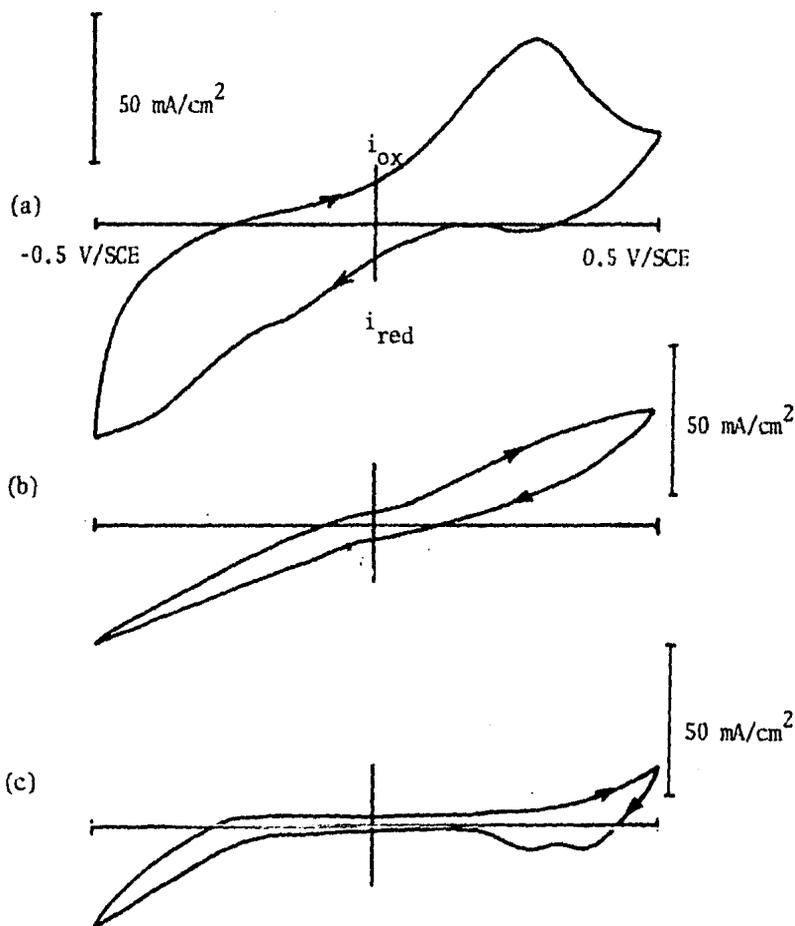


Fig. IV.C.1. Voltamogramas de los electrodos tipo  
a) 2, b) 3 y c) 4 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

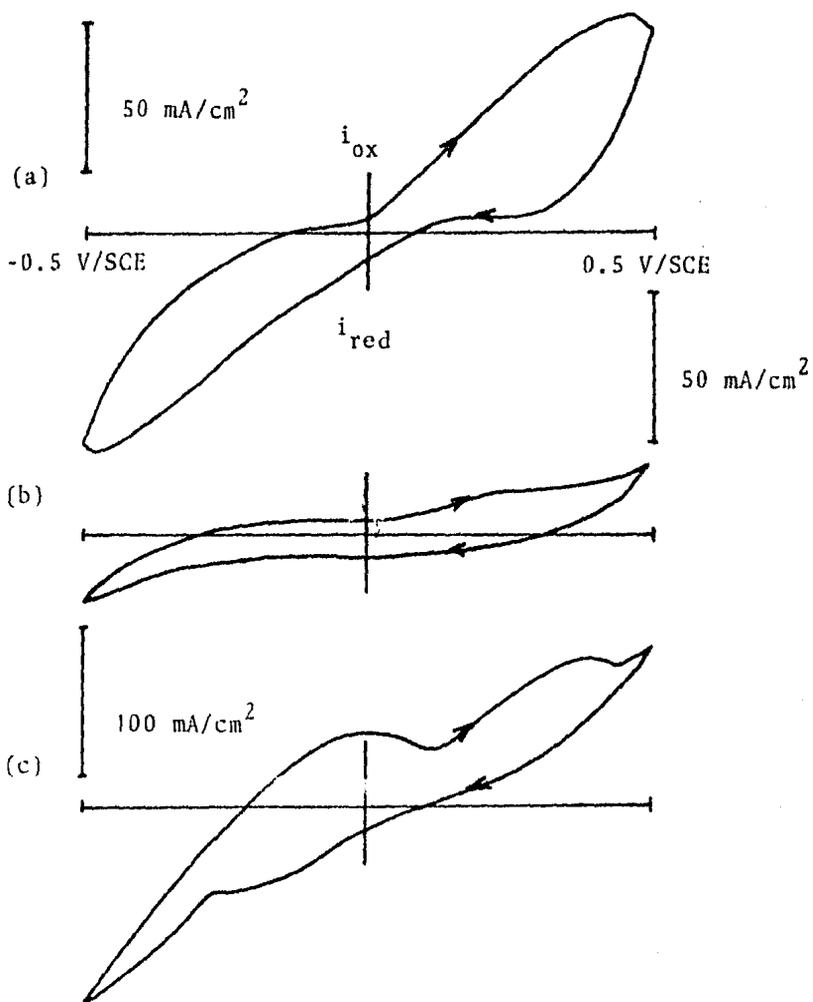
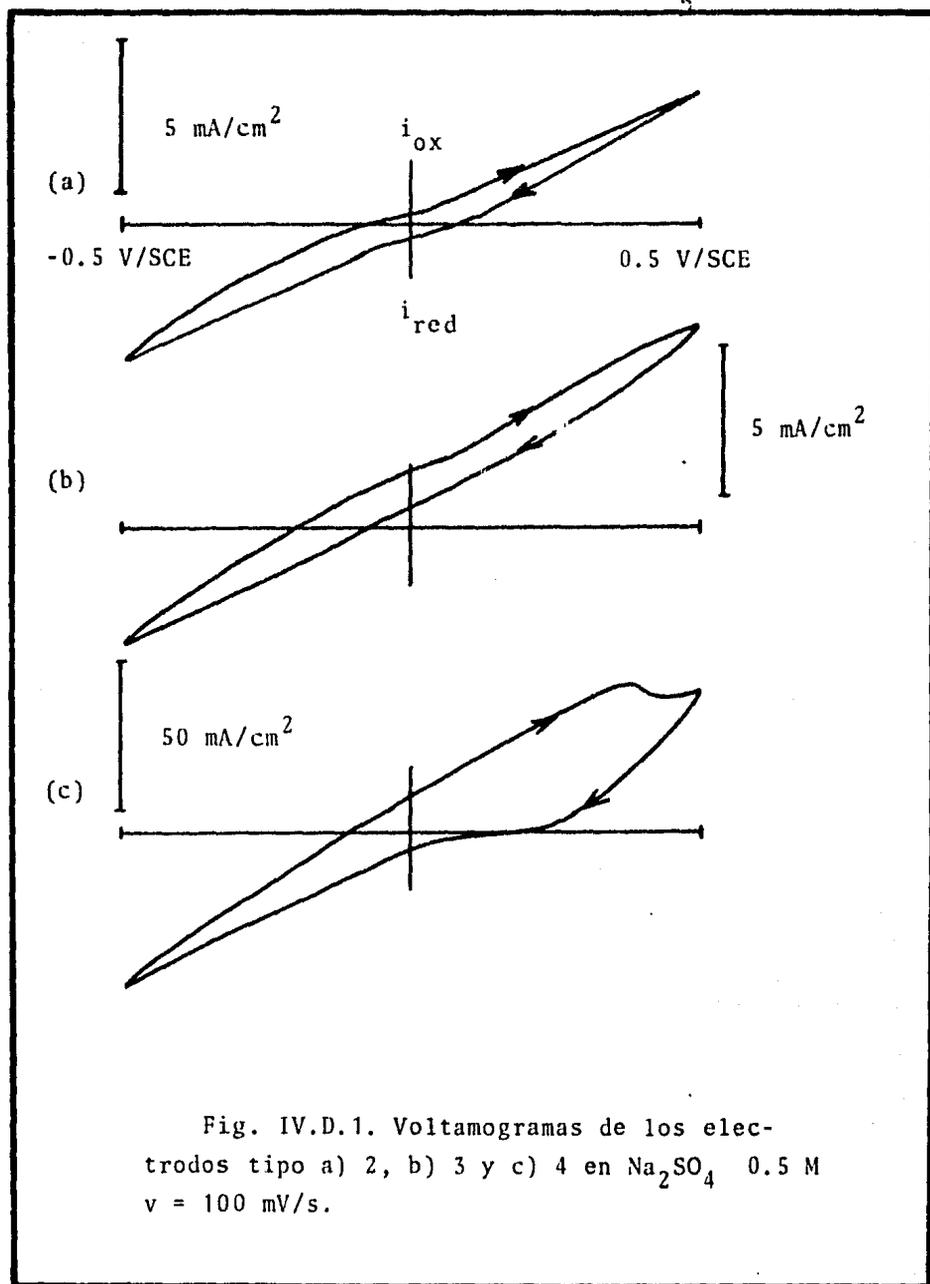
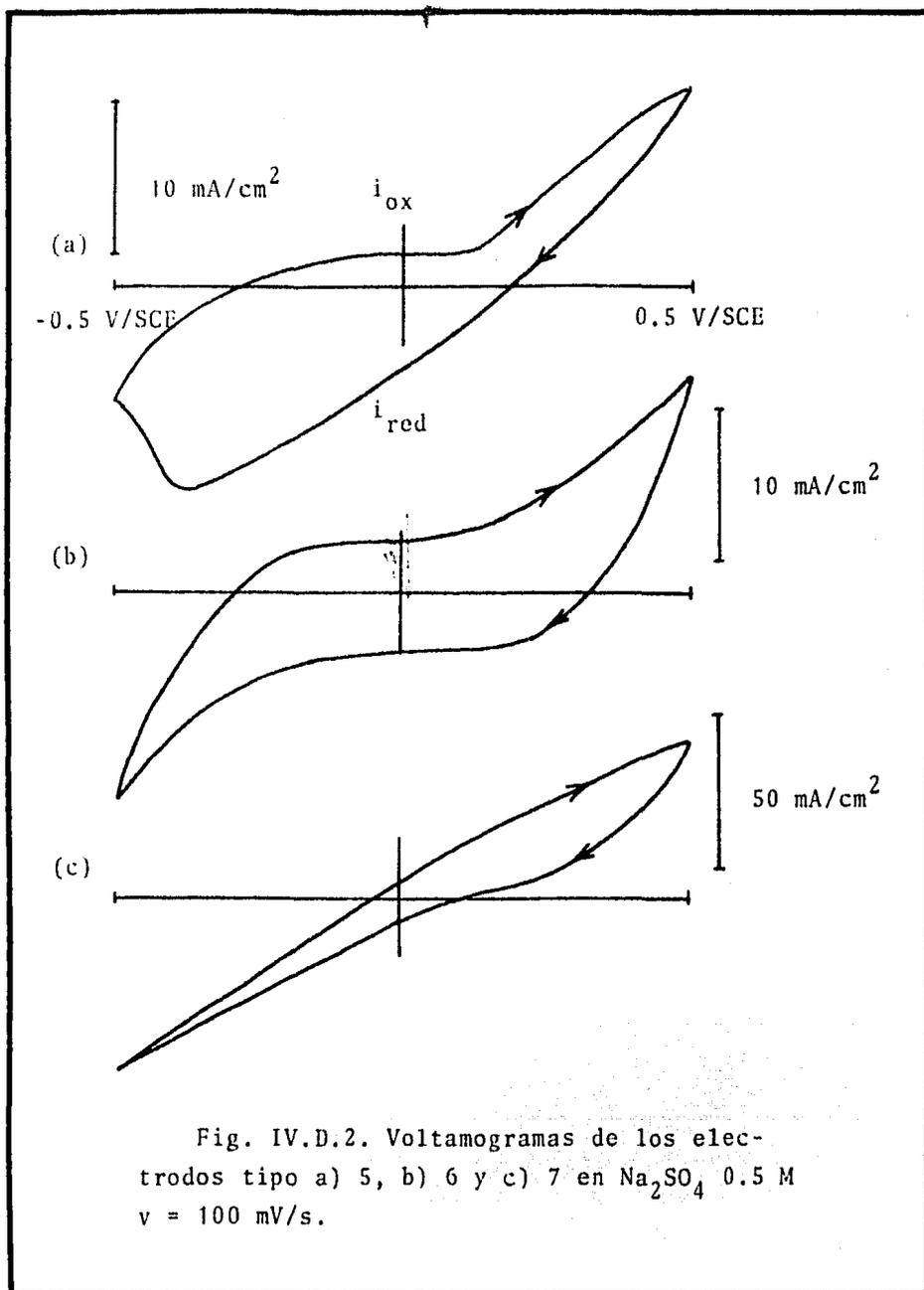


Fig. IV.C.2. Voltamogramas de los electrodos tipo a) 5, b) 6 y c) 7 en  $H_2SO_4$  0.5 M.  
 $v = 100$  mV/s.





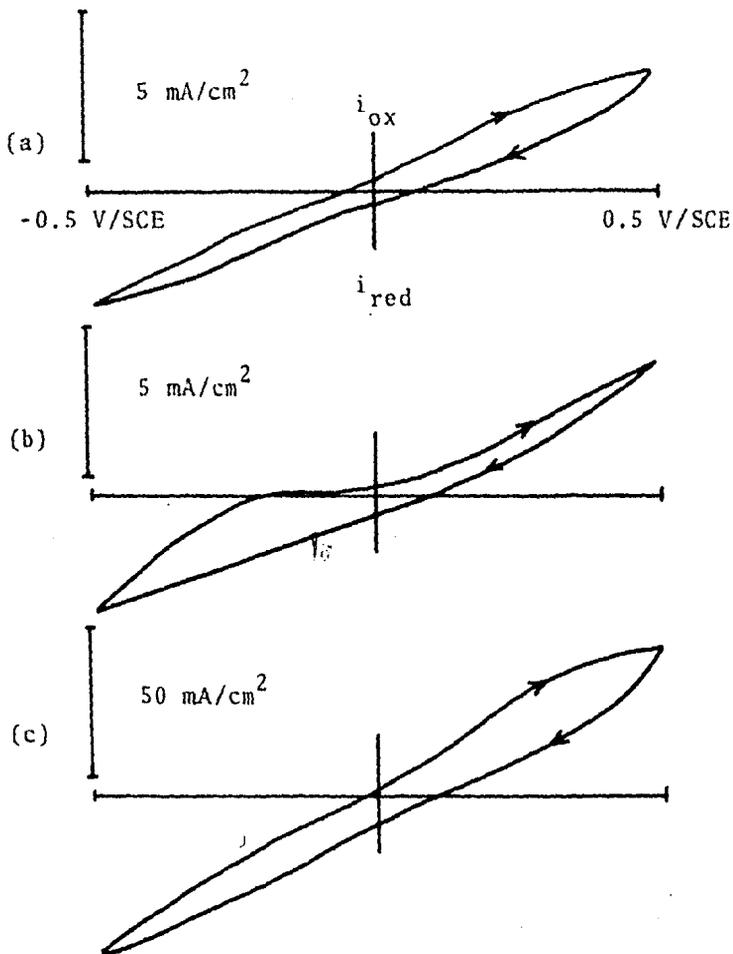
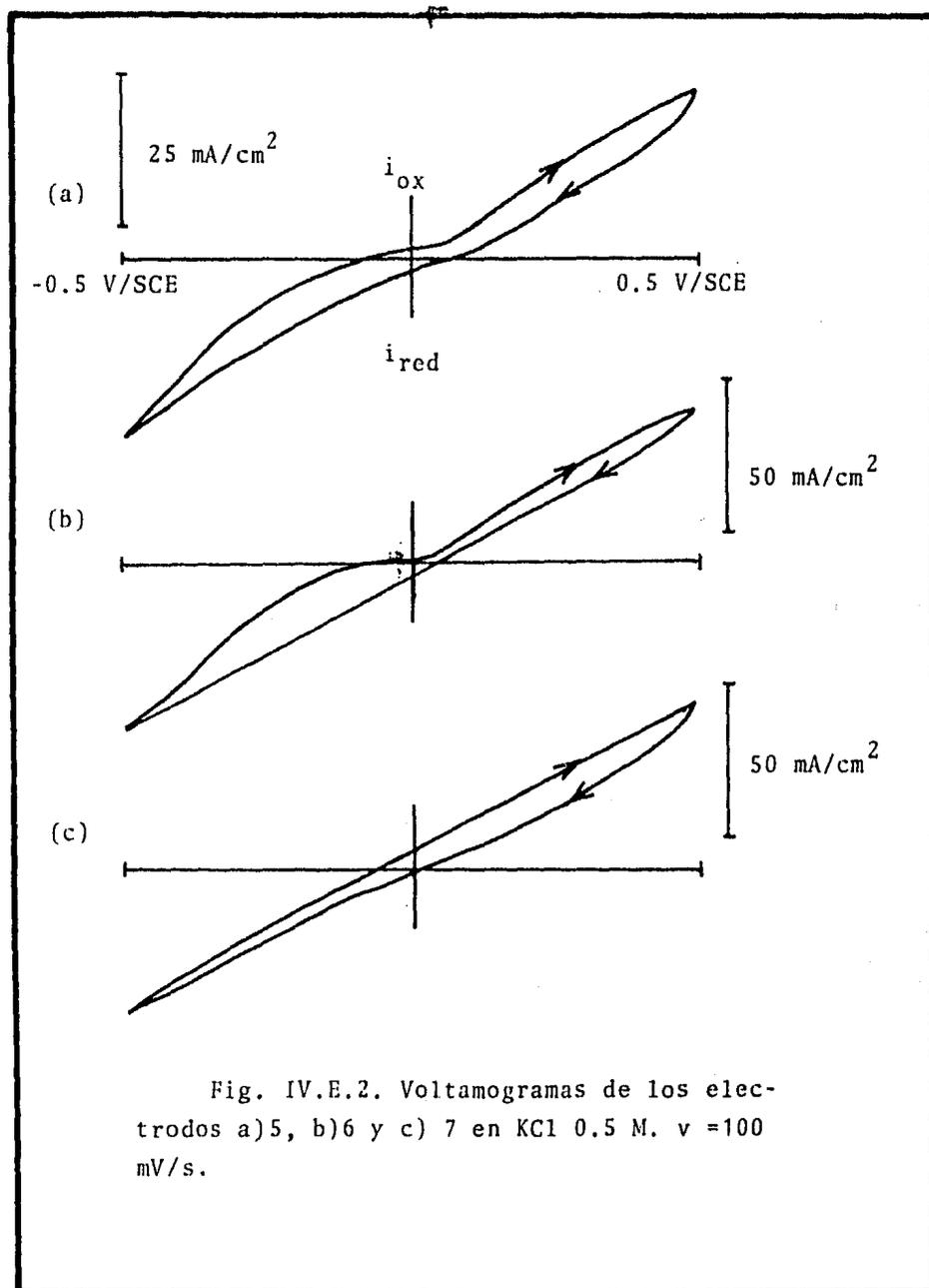


Fig. IV.E.1. Voltamogramas de los electrodos tipo a) 2, b) 3 y c) 4 en KCl 0.5 M  $v = 100 \text{ mV/s}$ .



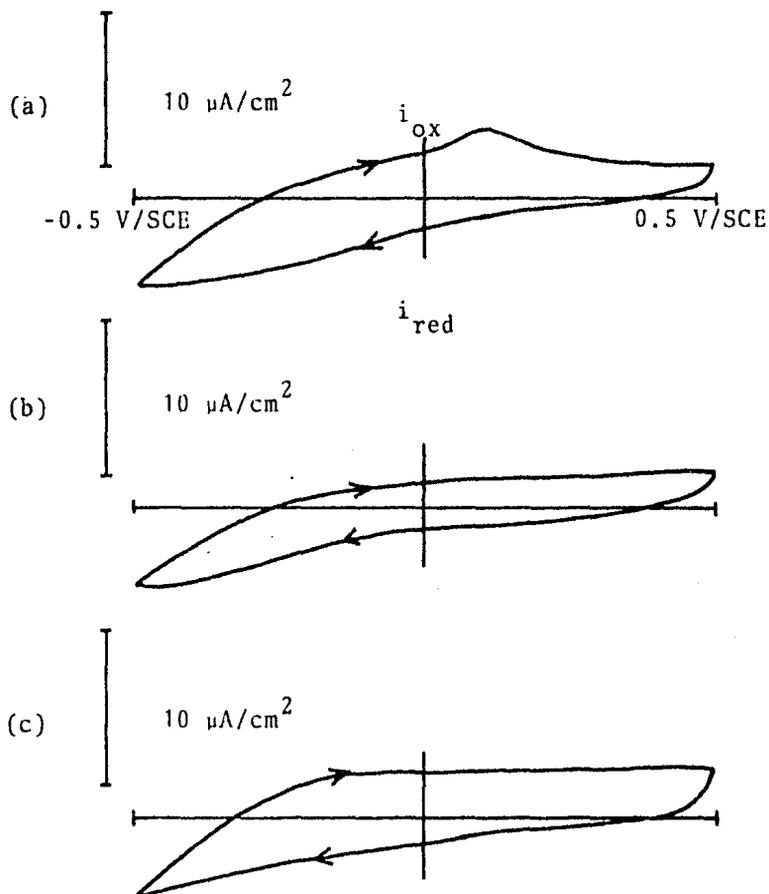


Fig. IV.F. Monocristal de  $\text{TiO}_2$  con  
 a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M y c)  
 $\text{KCl}$  0.5 M.  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

sidades de respuesta para el monocristal son mucho menores que para los electrodos policristalinos y son muy similares entre sí, excepto para el  $H_2SO_4$  0.5 M en donde aparece un pico de oxidación del material.

De la experimentación con los tres electrolitos, aparte de los voltamogramas y los resultados ya comentados, surgieron detalles importantes que es preciso mencionar:

- Posición del electrodo de referencia. El hecho de que el electrodo de referencia este separado del electrodo de trabajo no afecta en la respuesta obtenida, ya que se midió la caída  $iR$  a través de la solución y resulta despreciable, por lo cual no se compenso.
- Penetración de la solución al electrodo y estabilización. Se observa que al introducir los electrodos a la solución se desprenden burbujas, lo cual da un indicio de la penetración de la solución al interior del electrodo. Esto concuerda con el aumento gradual de la señal de intensidad al principio de la voltametría, la cual llega a un máximo.

Para poder probar el efecto de la penetración en la estabilización, se estabilizó un electrodo y se dejó inmerso en la solución por 24 horas, se probó nuevamente y el tiempo de estabilización es menor. La experiencia anterior se

hizo con todos los electrodos y el resultado fue el mismo.- Se probó también dejar el electrodo inmerso en la solución sin antes estabilizarlo y el resultado fue que se estabilizó rápidamente. Esto comprueba que la estabilización depende de la penetración de la solución al electrodo. Para el estudio los electrodos se sumergieron por lo menos 24 horas antes de su manipulación.

- Tiempo de estabilización. Algunos electrodos(6 y 7) tardan un tiempo mayor que los demás en estabilizarse (aunque estén inmersos en la solución por más de 24 horas), esto se puede deber a su naturaleza, ya que son los únicos que están hidrogenados y no a la penetración de la solución.

## 9.2. Variación del límite superior en la voltametría cíclica.

De los voltamogramas mostrados en las figuras IV.G. y IV.H. se observa que cuando se trabaja con KCl, el fenómeno de corrimiento del potencial del pico se debe únicamente al electrolito, ya que se nota el mismo corrimiento de pico si esta un par redox o si no lo está. Para el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no se observa el corrimiento del pico, permanece siempre en el mismo potencial este presente par o no, (fig. IV.I.).

Esto puede atribuirse (en el caso del KCl) a que la es

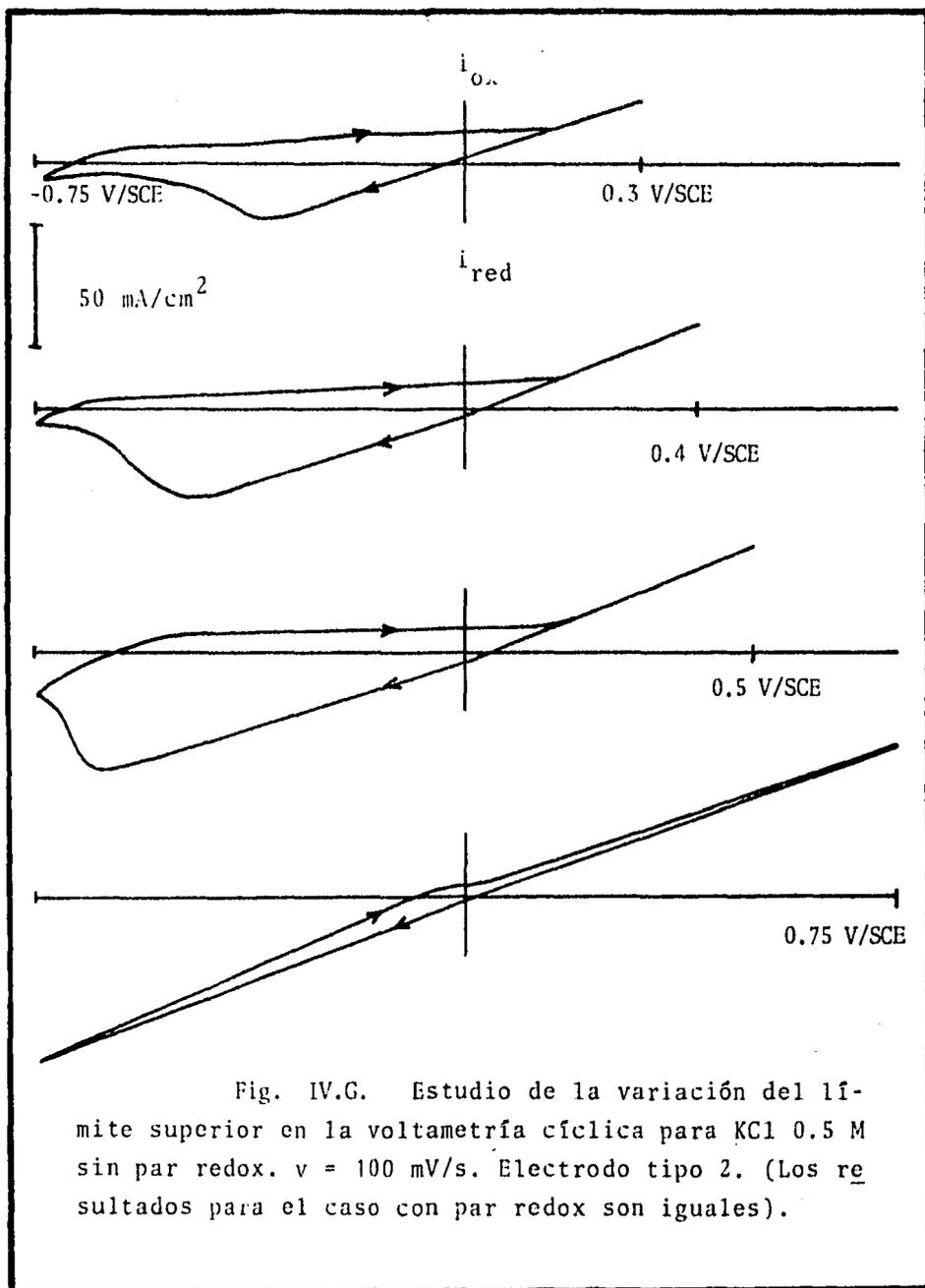


Fig. IV.G. Estudio de la variación del límite superior en la voltametría cíclica para KCl 0.5 M sin par redox.  $v = 100 \text{ mV/s}$ . Electrodo tipo 2. (Los resultados para el caso con par redox son iguales).

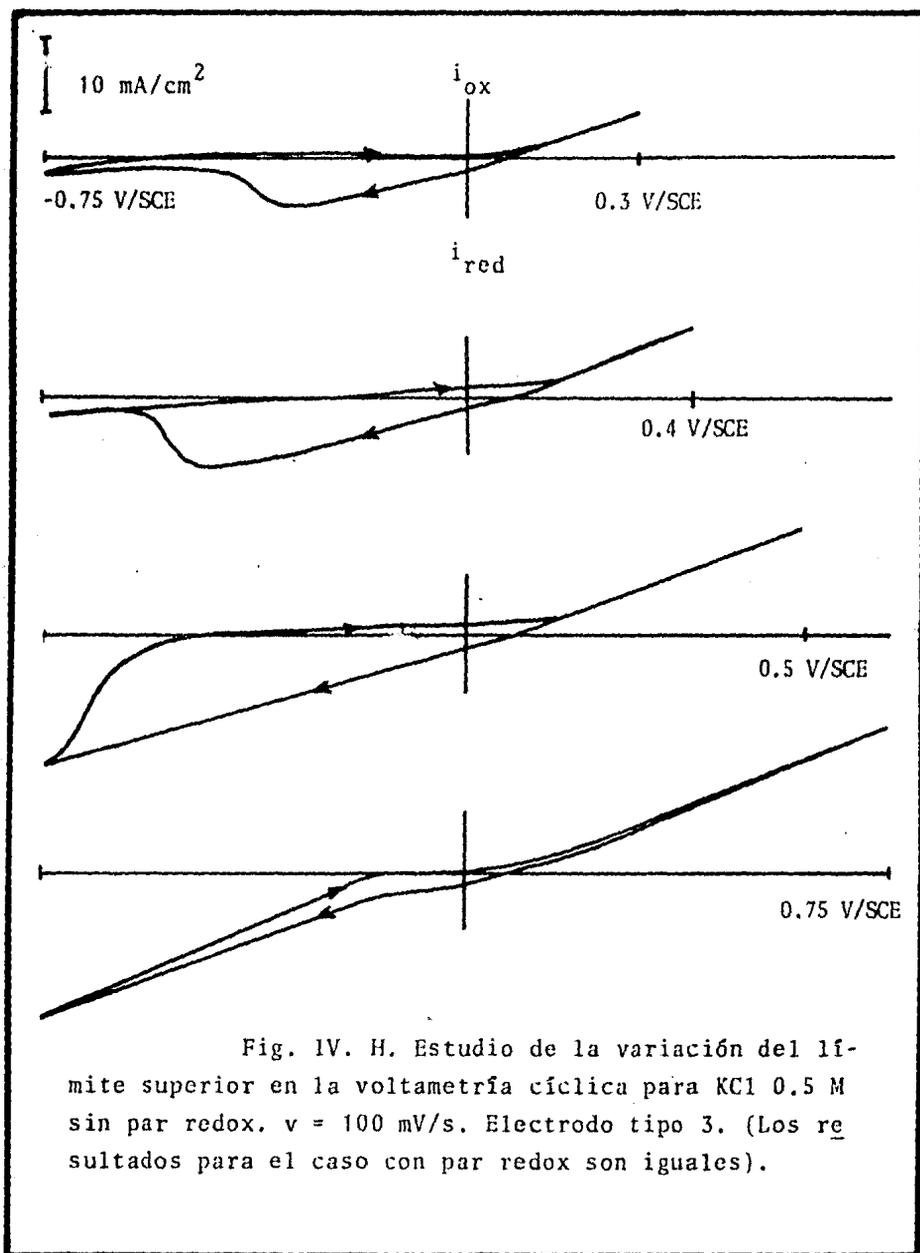
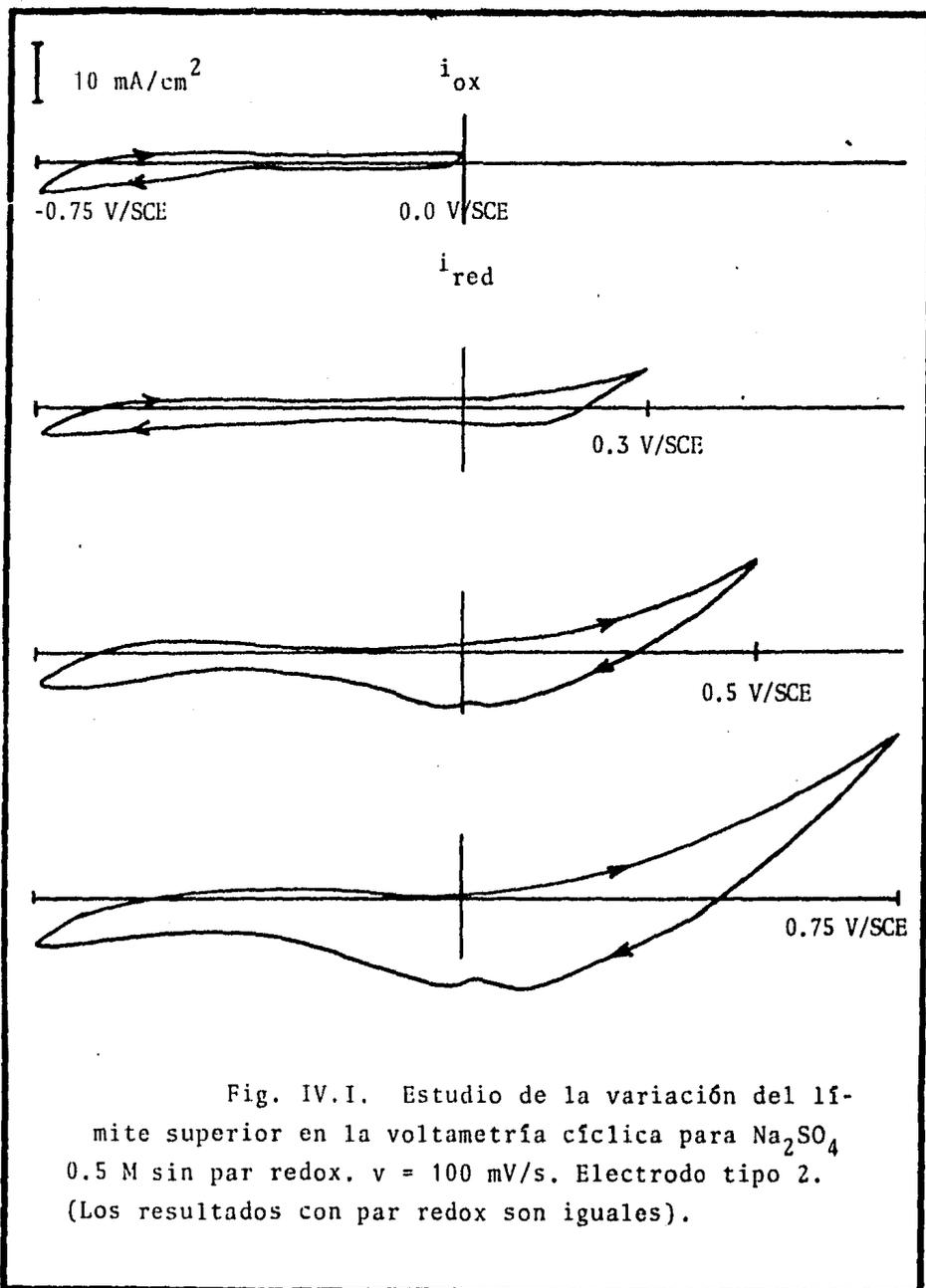


Fig. IV. H. Estudio de la variación del límite superior en la voltametría cíclica para  $\text{KCl } 0.5 \text{ M}$  sin par redox.  $v = 100 \text{ mV/s}$ . Electrodo tipo 3. (Los resultados para el caso con par redox son iguales).



tabilidad de las especies formadas en la oxidación es diferente en cada potencial positivo, y por ello, el potencial de reducción de las especies cambia. Para el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , el potencial del pico de reducción no varía, pero como se puede observar en el voltamograma de  $-0.75$  a  $+0.75$  V (simétrico), la respuesta obtenida es muy diferente a la del KCl que es plana. De aquí se deduce que se puede utilizar el KCl como electrolito soporte en intervalo de barrido simétrico, cuidando mucho que no exista una diferencia de límites, ya que se observarían picos no deseables. En el caso del monocristal, no hay ninguna influencia de la variación del límite superior, ya que se probó variarlo y el voltamograma es exactamente el mismo.

En el caso de la variación del límite inferior, no existe ningún efecto sobre la región de oxidación, no se observa ningún pico, ni ninguna variación en el caso de los electrodos policristalinos. En el caso del monocristal, la variación del límite inferior sí afecta, pero sólo cuando se trabaja con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (secc. 9.1.) ya que se probó con KCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y no muestra efecto alguno. Observando las figuras IV.J. se ve que el pico sólo se presenta en el voltamograma para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y que este pico desaparece si se agrega un par redox, figura IV.K., esto puede atribuirse a que la presencia de la especie electroactiva facilita la transferencia de carga, ya que conforme se agota esta especie el pico de oxi

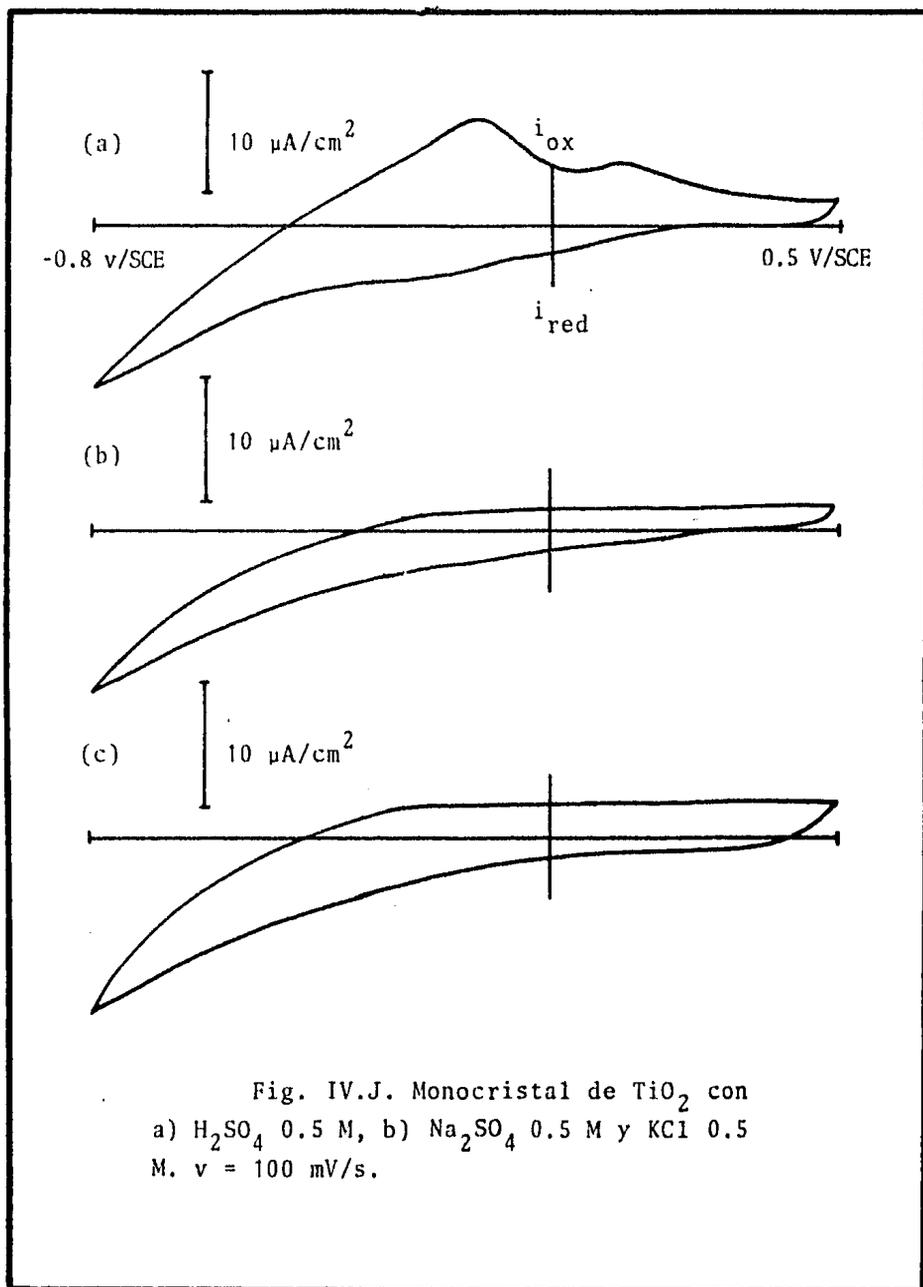


Fig. IV.J. Monocristal de  $\text{TiO}_2$  con  
a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $\text{KCl}$  0.5  
M.  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

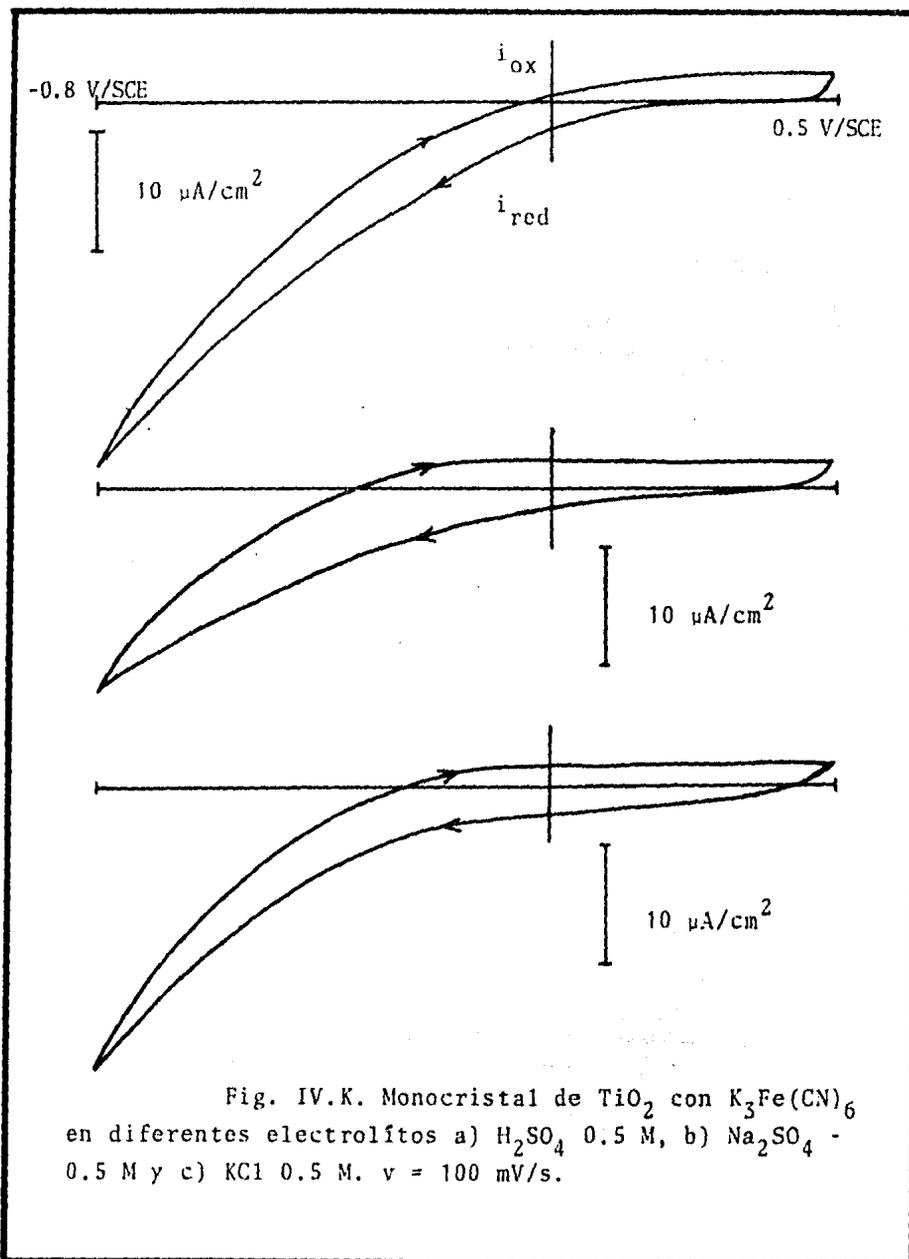


Fig. IV.K. Monocrystal de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en diferentes electrolitos a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 0.5 M y c)  $\text{KCl}$  0.5 M.  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

dación aparece, desapareciendo nuevamente si se agita la so-  
lución.

### 9.3. Adsorción de Hidrógeno.

Se hizo un barrido de  $-0.9$  a  $0.0$  V para el electrodo -  
de tipo 2 y se encontró que se adsorbe hidrógeno en la su-  
perficie dando un voltamograma típico de adsorción tanto en  
KCl ~~como en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$~~  (figura IV.L.).

Con este mismo electrodo se probaron varias velocida-  
des: 1, 5, 10, 15, 20, 50 mV/s, en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y KCl, encontrán-  
dose que la intensidad de corriente de los picos varía li-  
nealmente con la velocidad de barrido de potencial, lo que  
comprueba que se trata de una adsorción. Otra evidencia de  
ello es que se iluminó con luz de la lámpara de Xe, y no -  
se observó cambio alguno. Lo anterior concuerda con lo en-  
contrado por P. Salvador, el cual trabaja con electrodos de  
 $\text{TiO}_2$  policristalinos pastillados con un tratamiento similar  
al del presente estudio, (43), (figura IV.M.).

Una vez bien conocido el comportamiento de la adsor-  
ción en el electrodo 2, se procedió a probar los demás ti-  
pos de electrodos, en KCl y 15 mV/s, obteniéndose los si-  
guientes resultados:

Para los electrodos de tipo 3, se obtuvo un voltamogra-  
ma que indica que existe la adsorción, pero es menos eviden

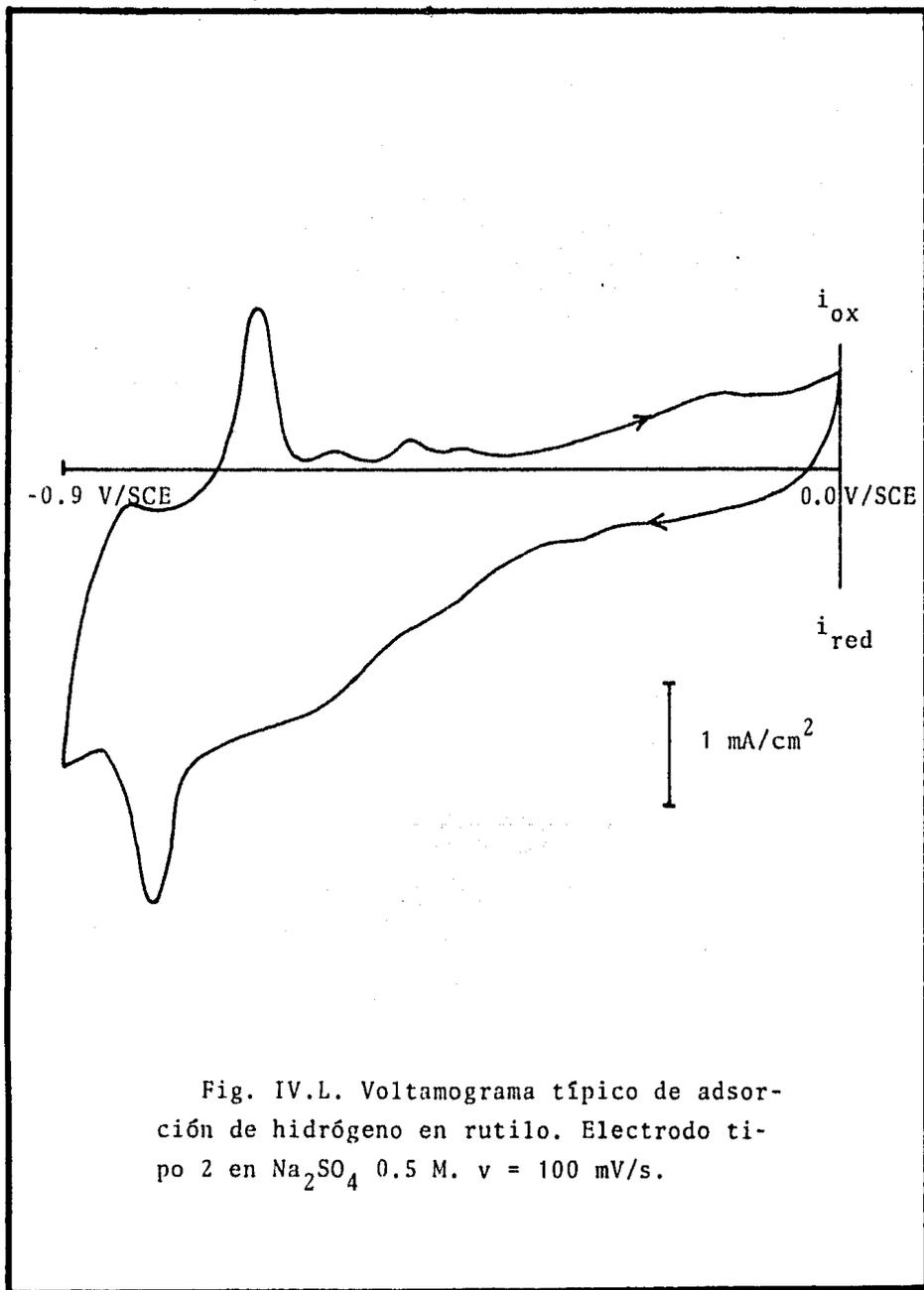


Fig. IV.L. Voltamograma típico de adsorción de hidrógeno en rutilo. Electrodo tipo 2 en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M.  $v = 100$  mV/s.

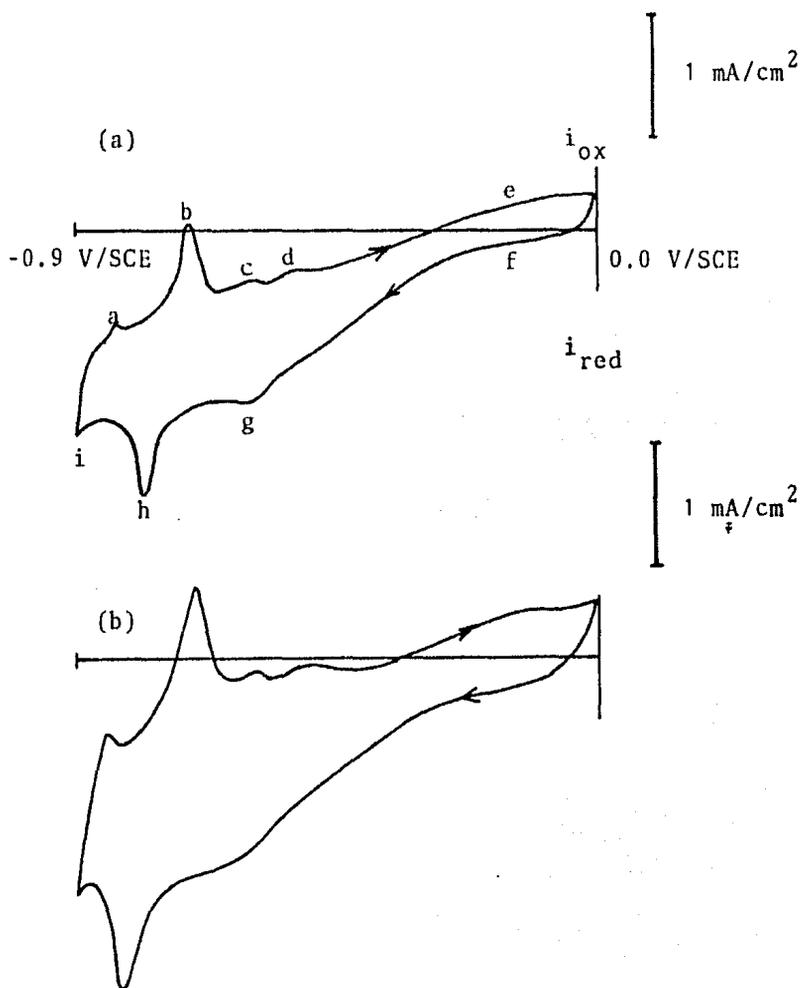


Fig. IV.M.1. Voltamogramas comparativos de adsorción de hidrógeno a diferentes velocidades. Electrodo tipo 2 en KCl 0.5 M. a)  $v = 5 \text{ mV/s}$  y b)  $10 \text{ mV/s}$ .

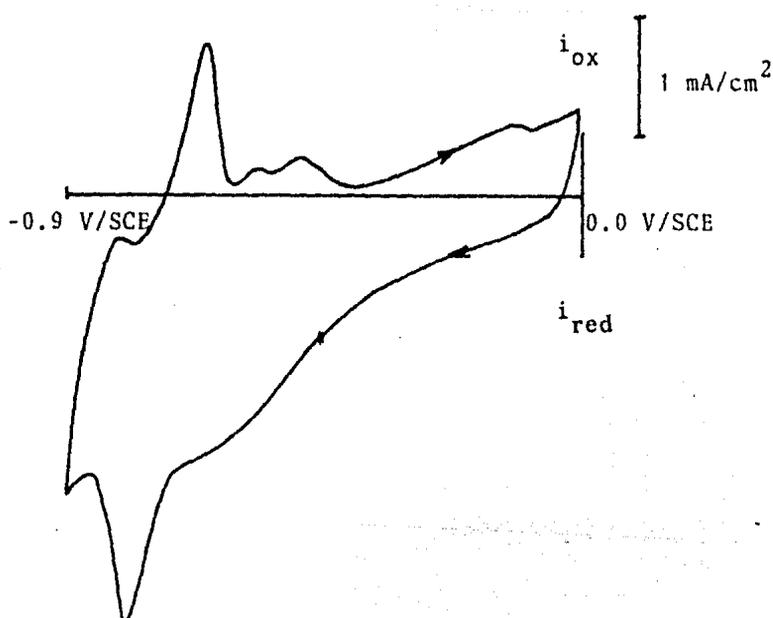


Fig. IV.M.2. Voltamograma comparativo de adsorción de hidrógeno a 15 mV/s (Ver fig. IV.M.1.)

te que para los electrodos de tipo 2, ya que hay que variar la velocidad de barrido para encontrarla; ésto se puede atribuir principalmente a diferencias superficiales o áreas efectivas de las pastillas, ya que el material de que están hechos ambos electrodos es el mismo (ver sección 8.2.), (figura IV.N.).

Para los electrodos 4, 6 y 7, no se tiene resultado positivo para la adsorción y aunque se probó con velocidades de barrido bajas, no existe; se obtuvieron voltamogramas muy similares en los tres casos atribuyéndose a que todos son anatasa, (figura IV.O.).

Para los electrodos número 5 se obtuvo un comportamiento combinado anatasa-rutilo, (figura IV.P.).

Si se observa la figura IV.M., se nota que los picos b y h son los más sensibles a la velocidad y son los que se toman en cuenta para determinar la linealidad de la intensidad de pico contra la velocidad de barrido de potencial, aunque con cualquiera puede hacerse.

Observando la figura IV.N., se nota que los picos a y b que son al parecer de oxidación y reducción de especie electroactiva, no lo son, sino que se deben a fenómenos superficiales del mismo electrodo, es decir, el fenómeno no es a nivel electrodo-electrolito; es solamente del electrodo mismo.

Si se visualizan los voltamogramas de todos los elec--

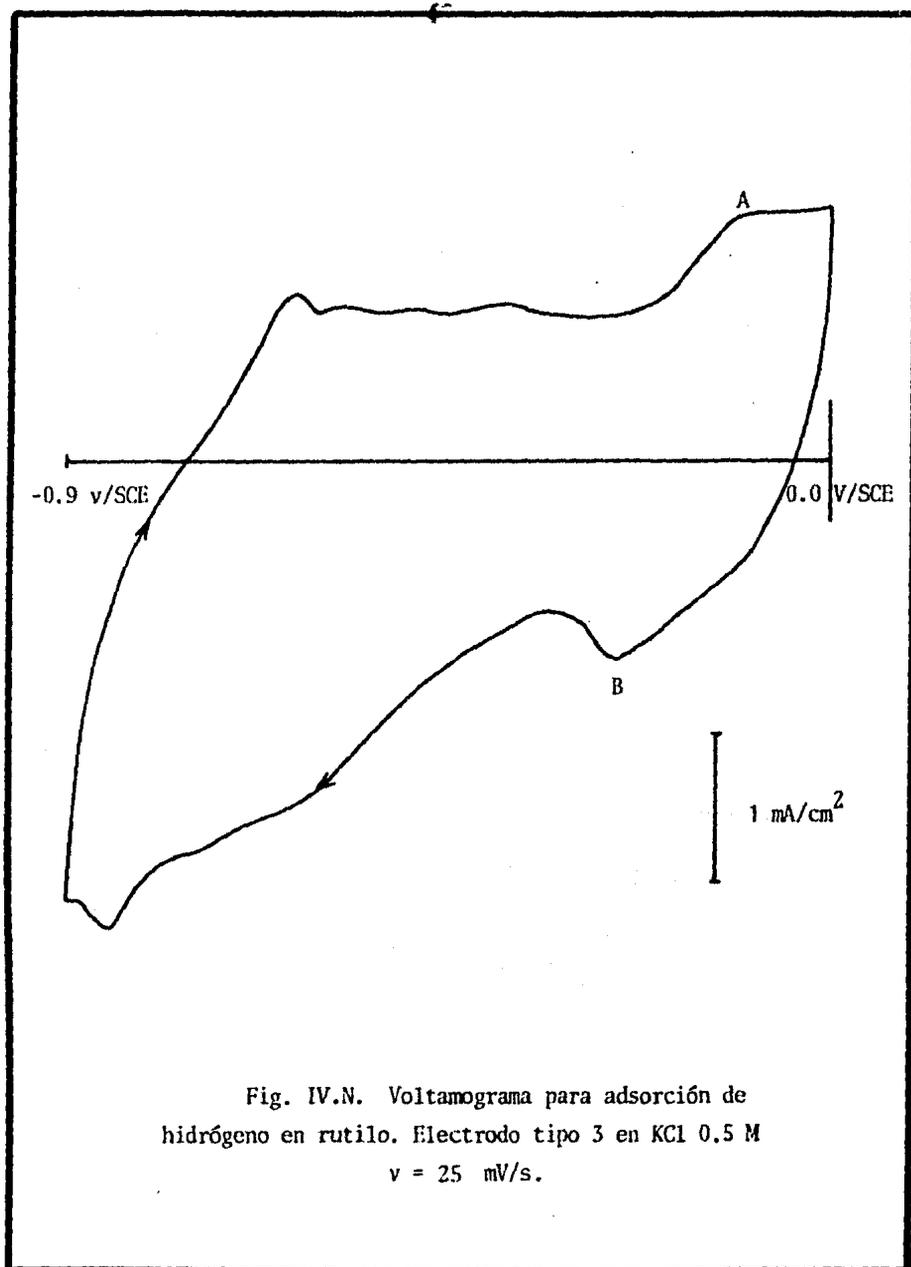


Fig. IV.N. Voltamograma para adsorción de hidrógeno en rutilo. Electrodo tipo 3 en KCl 0.5 M  
 $v = 25 \text{ mV/s}$ .

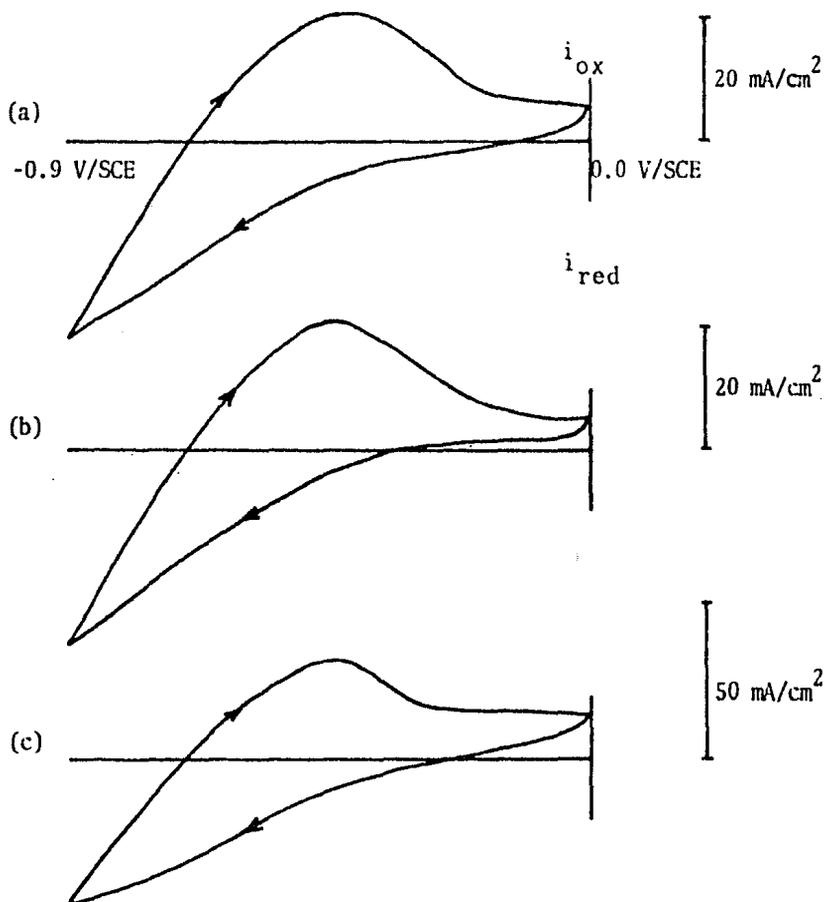


Fig. IV. O. Voltamogramas para anatasa en KCl 0.5 M. Electrodo tipo a) 4, b) 6 y c) 7 .  
 $v = 15 \text{ mV/s}$  para los tres casos.

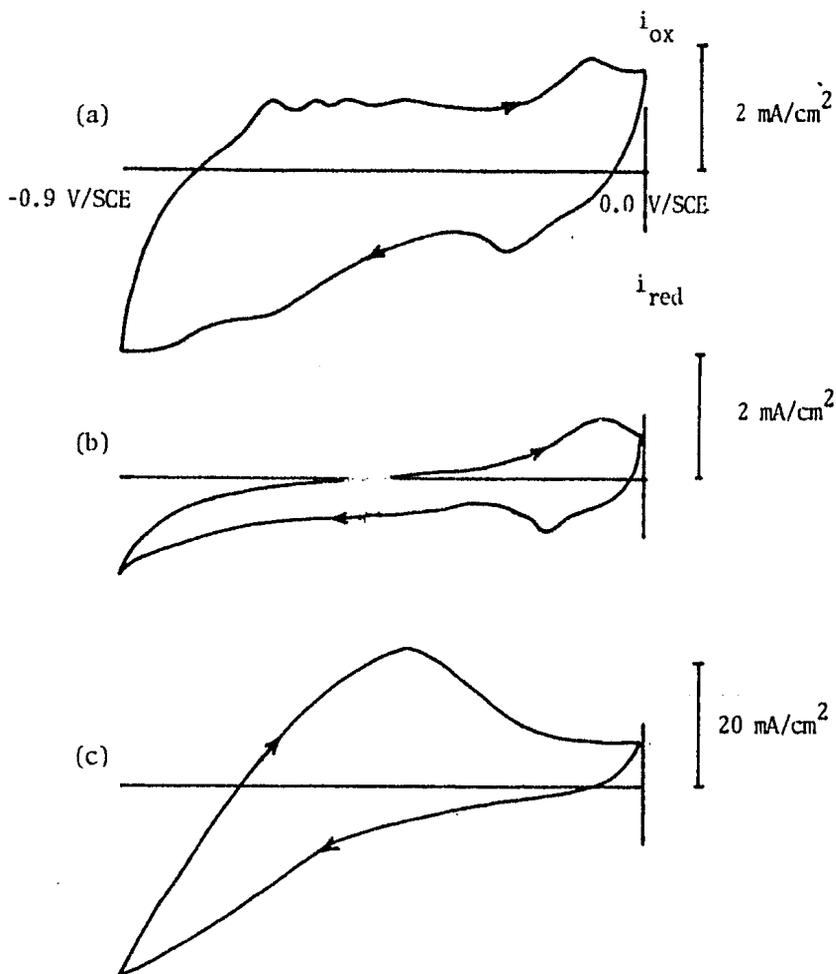


Fig. IV.P. Voltamogramas para electrodos de a) rutilo (tipo 3), b) mezcla anatasa-rutilo (tipo 4) y c) anatasa (tipo 6) en KCl 0.5 M.  $v = 15 \text{ mV/s}$  para los tres casos.

trodos, se pueden hacer las siguiente aseveraciones:

- En los electrodos de rutilo existen dos procesos simultáneos, uno debido a la adsorción de hidrógeno y otro debido a alguna reacción del electrodo.

- En los electrodos de anatasa no existe el fenómeno de adsorción, se presenta únicamente el proceso debido al material, pero en un potencial diferente al de los electrodos de rutilo.

- En los electrodos de mezcla anatasa-rutilo se observa un fenómeno muy interesante. El comportamiento es el resultado de una combinación de los comportamientos de anatasa y rutilo, aparece la reacción del electrodo típica del rutilo y no se presenta la adsorción como en el caso de la anatasa. Observando la figura IV.0. se puede afirmar que de -0.2 a 0.0 V el voltamograma es igual al de rutilo, mientras que de -0.9 a -0.2, es igual al de anatasa.

#### 9.4. Estudio con Par Redox.

Se realizaron las voltametrías con las condiciones establecidas en la sección 7.7., observando que la presencia de un par redox no afecta el comportamiento de los electrodos policristalinos, ya que los voltamogramas obtenidos son idénticos a los reportados para el electrolito soporte en las mismas condiciones, (figuras IV.C., IV.D., IV.E.), no -

se presenta ningún cambio en la intensidad de corriente ni en la forma del voltamograma.

Para el monocristal, la presencia de un par redox conduce a una mayor rectificación que en el caso del electrolito soporte, además la intensidad de corriente es mayor en la región catódica, pero no se observa ningún pico difusional dentro de los límites de potencial establecidos. La ausencia de pico podría deberse a que la concentración de la especie electroactiva no es lo suficientemente baja para que se presente el fenómeno difusional. Se decidió bajar la concentración haciéndose experiencias con cada vez menor concentración de especie electroactiva y aún con muy baja concentración (aproximadamente 0.2 mM), el pico no se presentó en los límites de potencial establecidos (-0.5 a +0.5 V/SCE). Con el fin de encontrar el pico difusional en la región catódica se corrió el límite inferior de potencial hasta 1.5 V/SCE, encontrándose en el potencial de -1.2 V/SEC el pico difusional de la especie electroactiva.

Otros experimentos con el par se hicieron utilizando como electrolito soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, con el monocristal, donde se obtuvieron resultados interesantes sobretudo con el ácido sulfúrico.

Al igual que con el KCl, la presencia del par favorece una mayor rectificación y un aumento en la intensidad de corriente en la región catódica. En el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la pre

sencia del par redox inhibe la reacción de reducción del electrodo, ya que se observa que el pico de oxidación presentada cuando se trabaja únicamente con ácido, desaparece, (figuras IV.J. y IV.K.).

#### 9.5. Estudio con Iluminación.

Trabajando los electrodos con las condiciones descritas en la sección 7.8. se obtuvieron los siguientes resultados.

Cuando se trabaja únicamente con electrolito soporte, se observa que la luz no tiene influencia en el comportamiento de los electrodos 2, 3, 4 y 5, las voltametrías son iguales a las obtenidas en oscuro, (figuras (IV.C., IV.D. y IV.E.)). Para los electrodos 6 y 7 se observa que aparece una fotoconductividad, esto es, un aumento en la intensidad de corriente tanto en la región catódica como anódica.

El fenómeno de fotoconductividad presentado por estos últimos electrodos tiene la característica de ser lento, es decir, los electrodos no responden a la luz de manera inmediata, tardando varios ciclos antes de llegar a un máximo de intensidad de corriente.

En el caso del electrodo 6, el fenómeno es reversible, ya que si se deja de iluminar, la intensidad de corriente baja lentamente hasta su valor original de estabilización -

en obscuro. Para el electrodo 7, el comportamiento de estabilización bajo iluminación es similar al del electrodo 6, pero en este caso, al suspender la iluminación la intensidad de corriente no disminuye, sino que se mantiene en el valor alcanzado bajo iluminación, hasta por un tiempo de una hora, (figuras IV.Q. y IV.R.).

Cuando se trabajan los electrodos con una solución que contiene par redox, se observa que a diferencia del experimento con electrolito soporte, todos los electrodos presentan respuesta a la iluminación aumentando lentamente su intensidad de corriente. En el caso de los electrodos 6 y 7, la fotoconductividad presentada es similar a la que se presenta con electrolito soporte, pero en esta ocasión es más rápida la respuesta. Tanto la aparición de la fotoconductividad de los electrodos 2, 3, 4, y 5, así como la más rápida respuesta de los electrodos 6 y 7, se atribuyen a que la presencia de par redox facilita la transferencia de carga.

En los electrodos 3, 4 y 5, una vez alcanzada la estabilización bajo iluminación, si se suspende ésta, se observa que los electrodos permanecen excitados por un tiempo largo, aproximadamente 20 minutos. En el electrodo 2, la intensidad de corriente disminuye lentamente después de ser suspendida la iluminación hasta llegar a su valor de estabilización en obscuro, este proceso es reversible, ya que una nueva iluminación provoca un aumento de intensidad similar-

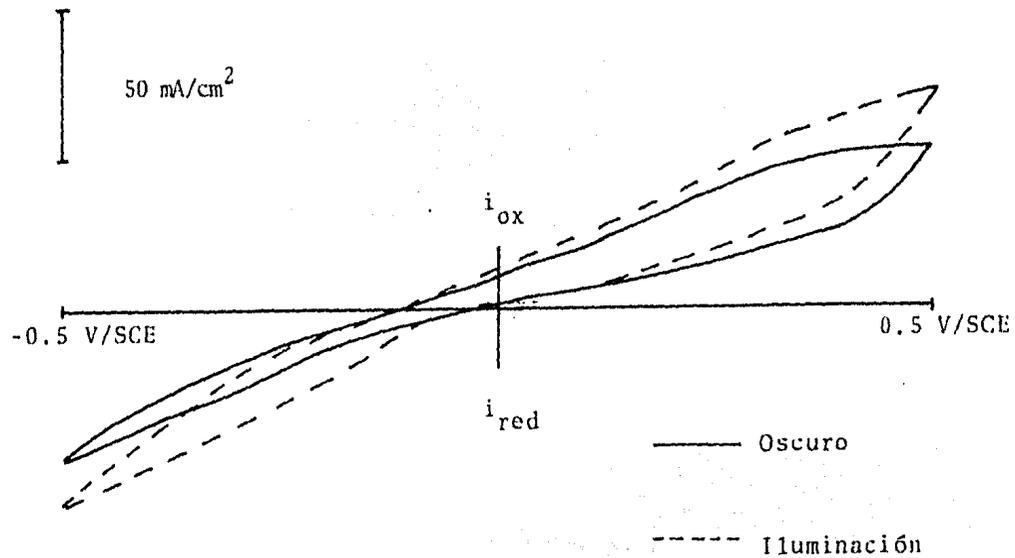


Fig. IV.Q. Voltamograma para electrodo tipo 6 en electrolito soporte KCl 0.5 M, sin par redox, en condiciones de iluminación.  $v = 100$  mV/s.

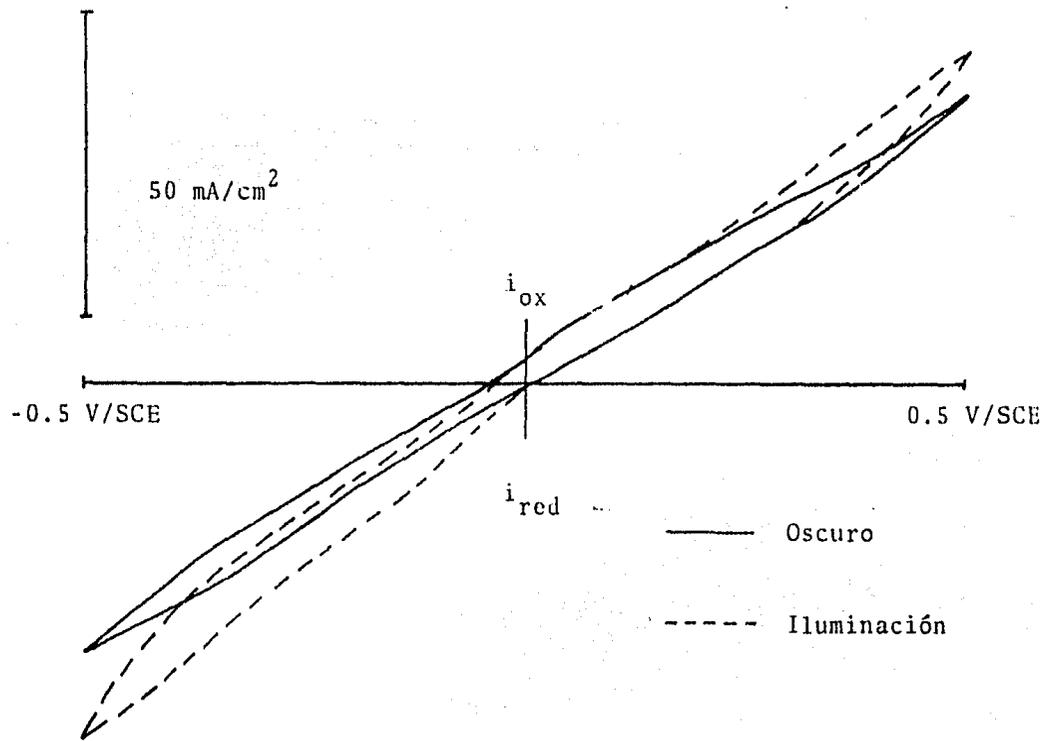


Fig. IV.R. Voltamograma para electrodo tipo 7 en electrolito soporte KCl 0.5 M, sin par redox, en condiciones de iluminación.  $v = 100$  mV/s.

al de la primera, (figuras IV.S., IV.T., IV.U., IV.V.).

Se observó que los electrodos 6 y 7 son los que presentan una más rápida respuesta a la luz, ya que manteniendo el potencial a un valor determinado, la iluminación aumenta la intensidad, mientras que si se interrumpe el paso de luz la intensidad disminuye, los voltamogramas obtenidos tienen la misma forma que los obtenidos cuando no está presente el par redox, (figuras IV.Q. y IV.R.). Este fenómeno de respuesta inmediata no se presenta en los demás electrodos, pudiendo atribuirse a que en estos últimos los procesos de separación de pares electrón-hueco y recombinación son lentos.

Los electrodos probados con especie reducida (ferrocianuro de potasio), al igual que con el par, presentan el fenómeno de fotoconductividad lenta, pero esta vez, el valor máximo de corriente es menor y no disminuye cuando se suspende la iluminación; una nueva iluminación produce un aumento adicional de intensidad, alcanzando un nuevo máximo de intensidad de corriente. Posteriores iluminaciones provocan nuevos aumentos en intensidad de corriente hasta alcanzar un nuevo estado en que nuevas iluminaciones ya no afectan el valor de intensidad de corriente. A este fenómeno de fotoconductividad creciente no se le ha dado explicación, ya que habría que experimentar más para poder descubrir sus causas.

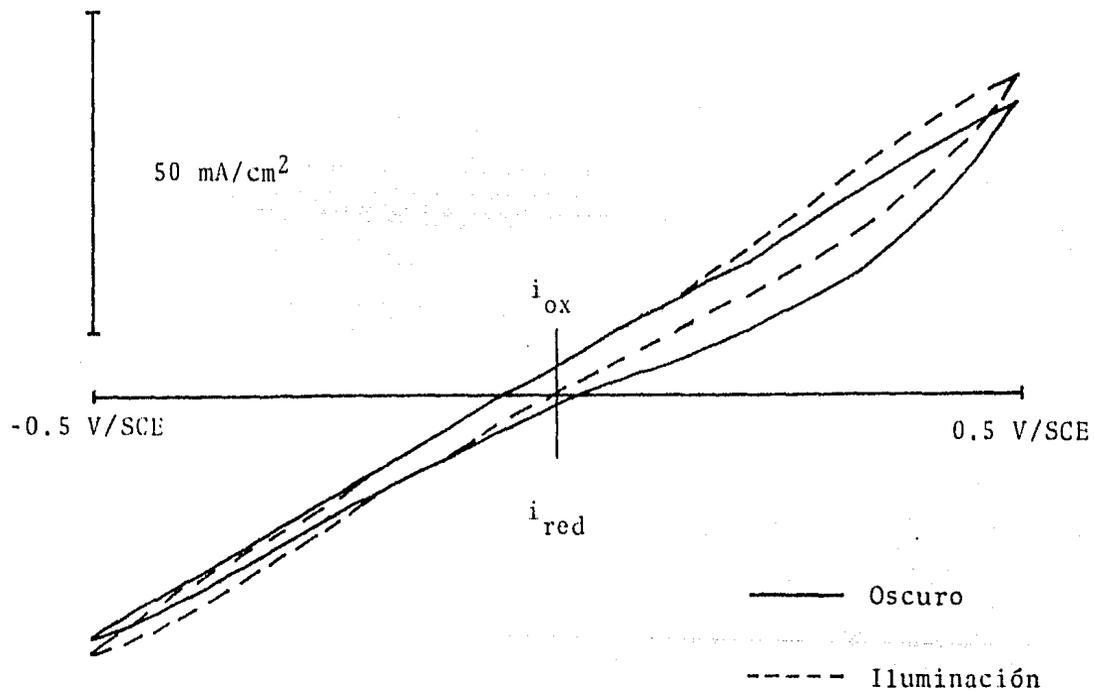


Fig. IV.S. Voltamograma para electrodo tipo 2 con  $K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  25 mM en KCl 0.5 M en condiciones de iluminación.  $v = 100$  mV/s.

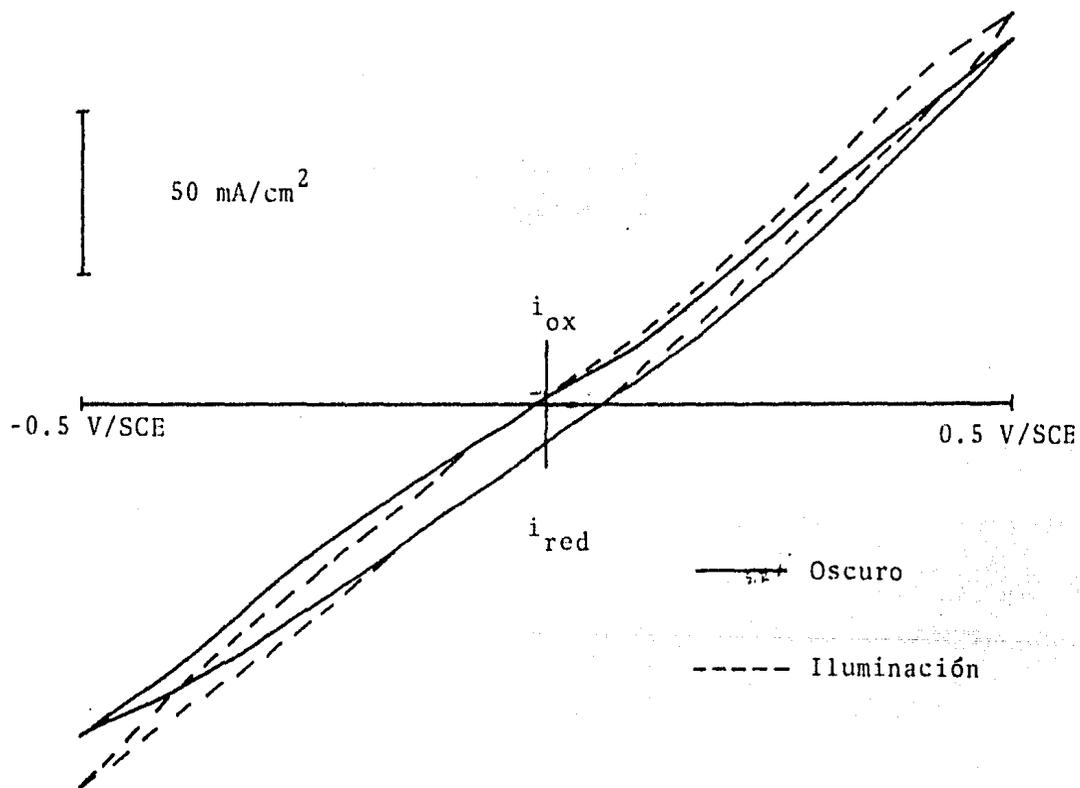


Fig. IV.T. Voltamograma para electrodo tipo 3 con  $K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  25 mM en KCl 0.5 M, en condiciones de iluminación.  $v = 100$  mV/s.

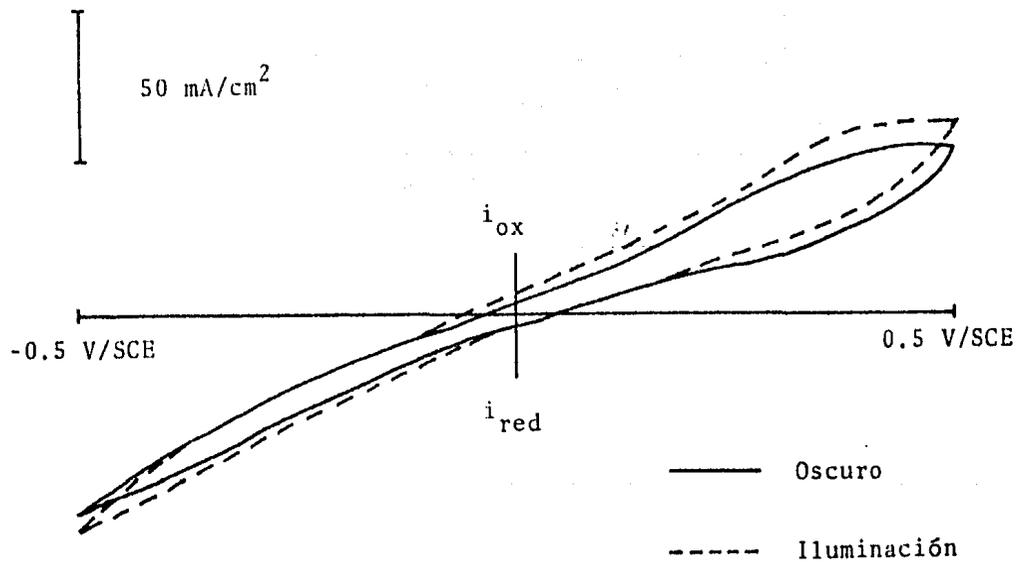


Fig. IV.U. Voltamograma para electrodo tipo 4 con  $K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  25 mM en KCl 0.5 M en condiciones de iluminación.  $v = 100$  mV/s.

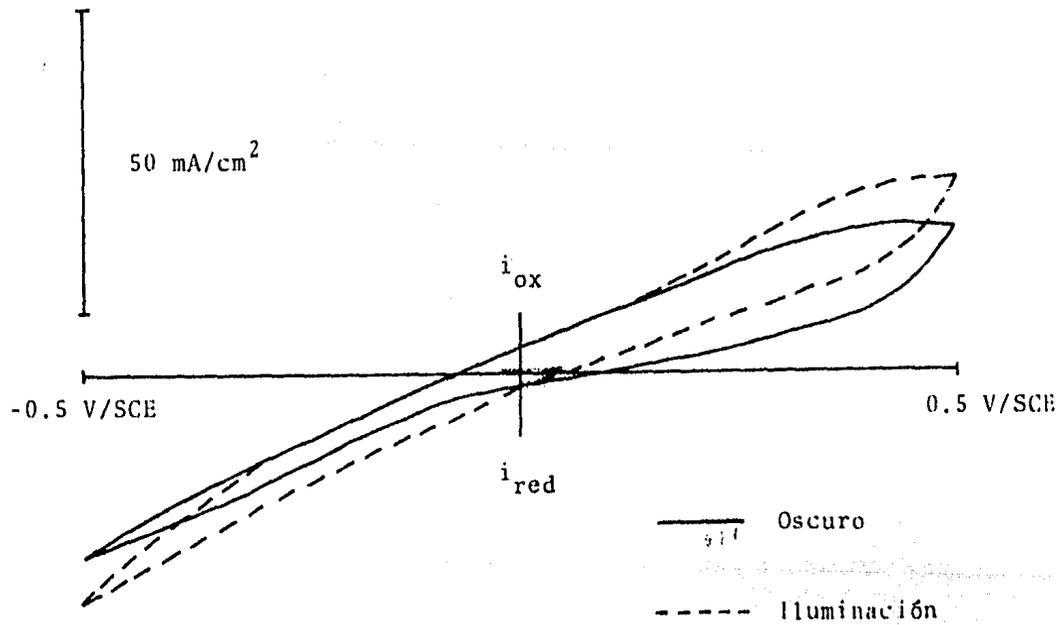


Fig. IV.V. Voltamograma para electrodo tipo 5 con  $K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  25 mM en KCl 0.5 M en condiciones de iluminación.  $v = 100$  mV/s.

## V. CONCLUSIONES.

Como es bien sabido, la eficiencia de las celdas fotoelectroquímicas depende en gran medida de la estabilidad en la interacción electrodo semiconductor-electrolito. Esta interacción no debe involucrar ataques del electrolito al electrodo, ni la producción de reacciones indeseables. Por ello se requiere una buena elección tanto del electrolito soporte como del par redox que pueda aumentar la intensidad de fotocorriente.

Se ha discutido en el capítulo anterior el comportamiento de los electrodos policristalinos en diferentes electrolitos. En todos los casos se observan fenómenos de adsorción así como reacciones de óxido-reducción atribuibles al material semiconductor, por lo que se concluye que ninguno de ellos constituye un sistema ideal. Sin embargo, en base a los resultados obtenidos, se puede decir que el mejor electrolito es el KCl 0.5 M ya que no afecta físicamente al material semiconductor y su respuesta bajo determinadas condiciones es constante y reproducible.

En lo que respecta a la comparación de los electrodos policristalinos entre sí, podemos afirmar que todos tienen un comportamiento semiconductor, pero los que presentan una mejor respuesta son los de anatasa hidrogenada (secc.6.3.),

ya que son de cinética más rápida y la respuesta no presenta picos de oxidación o reducción. La hidrogenación proporciona al material niveles energéticos capaces de captar electrones, confiriéndole una mayor sensibilidad a la luz.

Por lo que se refiere a la adsorción de hidrógeno, se puede afirmar que solamente se presenta en rutilo. Si observamos los voltamogramas de la figura IV.M.1. (secc. 9.3.) - se puede notar que a velocidades bajas (15mV/s) prácticamente todo el voltamograma está en la parte de corriente catódica, lo cual hace pensar que hay dos fenómenos involucrados, y que a velocidades mayores, uno de ellos se ve enmascarado por el otro, debido a que las corrientes de respuesta son de mayor magnitud.

Otro punto que es muy importante, es que en KCL 0.5 M, hay que barrer a potenciales simétricos, ya que de no ser así, se observan picos de reducción que corresponden a reacciones del material semiconductor y no a procesos electroquímicos entre el electrodo semiconductor y el electrolito, (secc. 9.2.).

Para el trabajo con par redox, se observa que su presencia facilita la transferencia de carga, ayudando a la estabilización del material en el caso del monocristal, y hace posible la fotocorriente en los electrodos policristalinos. En los electrodos de anatasa hidrogenada (en los que la fotoconductividad se presenta aún en el electrolito so-

porte) el par redox hace que el material responda más rápido a la luz y se asemeje al monocristal.

Con la construcción y caracterización de celdas fotoelectroquímicas de  $\text{TiO}_2$  policristalino se considera cubierto el objetivo del presente trabajo. Sin embargo, se considera que algunos puntos deben ser estudiados más a fondo con el fin de mejorar los resultados de la presente investigación, y para ello nos permitimos hacer las siguientes sugerencias:

- En el presente trabajo se probaron los electrodos con electrolitos de pH ácido (entre 1 y 4.5). Sería interesante probarlos en pH alcalino, utilizando NaOH como electrolito soporte, ya que algunos autores reportan al ion  $\text{OH}^-$  como intermediario en la transferencia de carga del electrodo hacia el electrolito, (30, 42).

- En base a los resultados obtenidos con los electrodos de anatasa hidrogenada (secc. 9.4. y 9.5.) y a los datos reportados en la literatura (38, 43, 44), se cree que probar electrodos de rutilo hidrogenado sería muy importante para seguir el estudio.

- Emplear otro tipo de contacto óhmico para los electrodos, ya que en el usado se notó que presenta una gran resistencia y tiene una adherencia deficiente. Se propone emplear contactos más eficientes como los reportados en las referencias 8, 26, 27, 29, 30 y 32.

- Un tratamiento que sería interesante probar es el ca lentamiento de las pastillas a vacío, ya que esto proporcion a vacancias de oxígeno en la estructura del  $TiO_2$  y produce un material tipo n con una resistencia mucho menor, (26, 27 30 y 32).

- Probar otros pares redox con los electrodos, para - tratar de optimizar los resultados reportados o para obten er nuevos resultados.

- Profundizar más en el fenómeno de fotoconductividad-cre ciente cuando se utiliza sólo especie reducida (ferrician uro de potasio), reportado en la sección 9.5., tratando de explicar el fenómeno.

- Hacer una determinación del área efectiva de las past illas, ya que como son porosas, no se conoce el área real. Los datos reportados en este trabajo se basan en el área - geométrica aparente.

- Por otra parte, en comunicación con otros investigador es(46), se ha detectado que la temperatura de la transformaci ón anatasa - rutilo, puede verse modificada por el tamaño de la partícula, las impurezas presentes en la anatasa y el área superficial de la misma (antes de la transformación), por lo cual se recomienda tener cuidado de utilizar el mismo tipo y calidad de anatasa para todas las experiencias y medir estas variables.

## VI. BIBLIOGRAFIA.

1. L. V. Azaroff, J. J. Brouphy, ELECTRIC PROCES IN MATERIALS, Mc. Graw-Hill Co., U.S.A., 1963.
2. A. J. Bard, ELECTROANALITICAL CHEMISTRY, Vol. 11, Dekker, U.S.A., 1979.
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS, John Wiley and Sons, New York, 1980.
4. G. Bemski, SEMICONDUCTORES, Serie de Física, Vol. 6, O.E.A., U.S.A., 1970.
5. E. Borisov, I. Piatnova, LOS SECRETOS DE LOS SEMICONDUCTORES, 2a. edición, Mir, U.R.S.S., 1975.
6. J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff, PROPIEDADES TERMODINAMICAS, Colección Introducción a la Ciencia de los Materiales, Vol. II, Limusa-Wiley, México, 1968.
7. D. R. Browning, METODOS ELECTROMETRICOS, Toray Mason, España, 1971.
8. C. M. Castro Acuña, ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTO-ELECTROQUIMICAS EN SEMICONDUCTORES, Tesis, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1981.
9. J. M. Costa, FUNDAMENTOS DE ELECTRODICA, Alhambra, España, 1981.

10. F. A. Cotton, G. Wilkinson, QUIMICA INORGANICA AVANZADA, 2a. edición, Limusa, México, 1978.
11. A. S. Crove, PHYSICS TECHNOLOGY OF SEMICONDUCTORS DEVICES, John Wiley and Sons, U.S.A., 1967.
12. L. S. Dent Glasse, CRISTALOGRAPHY AND ITS APLICATIONS, - Van Nostrand Reinhold Co., Gran Bretaña, 1977.
13. K. Hauffe, OXIDATION OF METALS, Plenum Press, New York, 1975.
14. F. J. Hyde, SEMICONDUCTORES, Ediciones Urmo, España, - 1971.
15. R. E. Kirk, D. F. Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 14, Interscience Encyclopedia, U.S.A., - 1975.
16. THE MERCK INDEX, Merck and Co., U.S.A., 1976.
17. W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, J. Wulff, THE ESTRUCTURE AND PROPERTIES OF MATERIALS, Vol. 1, John Wiley and - Sons, U.S.A., 1967.
18. D. Posadas, INTRODUCCION A LA ELECTROQUIMICA, Serie de Química, Vol. 22, O.E.A., U.S.A., 1980.
19. R. M. Rose, L. A. Shepard, J. Wulff, THE ESTRUCTURE AND PROPIERTIES OF MATERIALS, Vol. IV, John Wiley and Sons, U.S.A., 1967.
20. J. R. Rubalcaba Medina, ELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS, Tesis, Facultad de Química, -

U.N.A.M., 1982.

21. K. V. Shalimova, FISICA DE LOS SEMICONDUCTORES, Mir, - U.R.S.S., 1975.
22. D. A. Skoog, D. M. West, ANALISIS INSTRUMENTAL, Intera-  
mericana, México, 1975.
23. A. K. Vijh, ELECTROCHEMISTRY OF METALS AND SEMICONDUCTORS, Derrerr, U.S.A., 1973.
24. M. E. Gamboa Aldeco, COMPORTAMIENTO ELECTROANALITICO -  
DE ELECTRODOS DE PALADIO Y ORO, Tesis, Facultad de -  
Química, U.N.A.M., 1983.
25. W. J. James, M. E. Straumanis, ENCYCLOPEDIA OF ELECTRO-  
CHEMISTRY OF THE ELEMENTS, Vol. V, Cap. 7, Dekker, -  
U.S.A., 1976.

#### A R T I C U L O S

26. A. J. Bard, K. L. Hardee, SEMICONDUCTOR ELECTRODES I, -  
J. Electrochem. Soc., 122, 6, 739-742, (1975).
27. A. J. Bard, S. N. Frank, SEMICONDUCTOR ELECTRODES II, -  
Am. Chem. Soc., 97, 26, 7427-7433, (1975).
28. A. J. Bard, S. N. Frank, HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC -  
OF CYANIDE ION IN AQUEOUS SOLUTION AL  $TiO_2$  POWDER, J. -  
Am. Chem. Soc., 99, 1, 303-307, (1977).
29. A. J. Bard, P. A. Khol, S. N. Frank, SEMICONDUCTOR ELEC-  
TRODES IX, J. Electrochem. Soc., 124, 2, 225-229, (1977)

30. A. J. Bard, S. N. Frank, SEMICONDUCTOR ELECTRODES XII, - J. Am. Chem. Soc., 99, 14, 4667-4675, (1977).
31. A. J. Bard, M. S. Wrigton, THERMODYNAMIC POTENTIAL OF - THE ANODIC DISSOLUTION OF n TYPE SEMICONDUCTORS, J. Electrochem. Soc. 124, 11, 1705-1710, (1977).
32. A. J. Bard, R. N. Noufi, P. A. Kohl, S. N. Frank, SEMI- CONDUCTOR ELECTRODES XIV, J. Electrochem. Soc., 125, 2, 246-252, (1978).
33. A. J. Bard, HETEROGENEOUS PHOTOSYNTHETIC PRODUCTION OF AMINO ACIDS FROM METHANE-AMINIA-WATER AT Pt/TiO<sub>2</sub>, J. - Am. Chem. Soc., 101, 3127, (1979).
34. A. J. Bard, PHOTOELECTROCHEMISTRY AND HETEROGENEOUS PHO TOCATALYSIS AT SEMICONDUCTOR, Journal of Photochemistry 10, 59-75, (1979).
35. A. J. Bard, PHOTOELECTROCHEMISTRY, Science, 207, 139- 144, (1980).
36. A. J. Bard, DESIGN OF SEMICONDUCTORS PHOTOELECTROCHEMI- CAL SYSTEMS FOR SOLAR ENERGY CONVERSION, J. of Physical Chem., 86, 2, 172-177, (1982).
37. H. Gerischer, ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SEMICONDUCTOR UNDER ILLUMINATION, J. Electrochem. Soc., 133, 11, 1174- 1182, (1966).
38. A. Fijishima, K. Honda, ELECTROCHEMICAL EVIDENCE FOR - THE MECHANISM OF PRIMARY STAGE OF PHOTOSYNTESIS, Bull.

Chem. Soc. Japan, 44, 4, 1148-1150, (1971).

39. A. Fujishima, K. Honda, ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE, *Nature*, 238, 37-38, (1972).
40. G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, ELECTROCHEMICAL SOLID-STATE PHOTOCHEMICAL AND TECHNOLOGY ASPECTS OF PHOTOELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERTER, *Nature*, 263, 97-100, (1976).
41. Matsumoto, J. Kurimoto, T. Shimiza, E. Sato, PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYCRISTALINE  $\text{TiO}_2$  DOPED WITH 3d TRANSITION METALS, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 5, 1040-1044, (1981).
42. P. Salvador, INFLUENCE OF pH ON THE POTENTIAL DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF WATER PHOTO-OXIDATION AT  $\text{TiO}_2$  ELECTRODES, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 9, 1895-1900, (1981).
43. P. Salvador, G. Gutierrez, BANDGAP AT THE  $n\text{TiO}_2$ /ELECTROLYTE INTERFASE, *J. Electroanalytical Chem.*, 138, 457-463, (1982).
44. W. Sipirala, M. Tomkiewics, INTERACTIONS BETWEEN PHOTO-INDUCED AND DARK CHARGE TRANSFER ACROSS  $n \text{TiO}_2$ -AQUEOUS ELECTROLYTE INTERFASE, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 6, 1240-1245, (1982).

45. C. M. Castro Acuña, J. Genescá, M. Rius, CELDAS FOTO---  
ELECTROQUIMICAS, *Afinidad*, 40,384, 127-132, (1983).
46. Dr. P. Salvador, Instituto de Catálisis y Petroleoquí-  
mica, Comunicación personal. Madrid, España 1983.