

Reg. 87

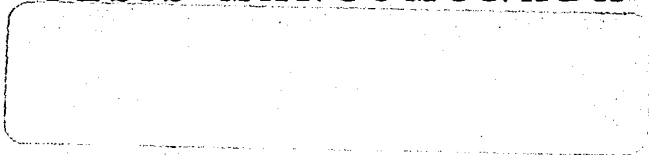


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**REACCIONES EN SISTEMAS  
DISPERSOS SEMICONDUCTORES**

**TESIS MANCOMUNADA**



**INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A :  
GUILLERMO VILLA MONTAÑO**

MEXICO, D. F.

1987



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

INTRODUCCION .....	1
CAPITULO I	
Electroquímica .....	3
CAPITULO II	
Semiconductores .....	22
CAPITULO III	
Fotoelectroquímica .....	41
CAPITULO IV	
Objetivos, Materiales y Equipos .....	84
CAPITULO V	
Desarrollo Experimental .....	91
CAPITULO VI	
Resultados y Discusión .....	112
CONCLUSIONES .....	121
RECOMENDACIONES .....	124
BIBLIOGRAFIA .....	128

## INTRODUCCION

El uso de energéticos, es uno de los puntos clave en el desarrollo de la tecnología actual, es por ello que los estudios encaminados al aprovechamiento de fuentes alternas al petróleo y a la fisión nuclear, han tomado gran auge recientemente. Se han realizado estudios para el aprovechamiento de energía como la que proporciona las mareas, el viento y en especial la que nos puede proporcionar el sol. Por ejemplo, se intenta hacer uso de esta energía para la síntesis de nuevos productos tomando en cuenta las ventajas que presenta la electrosíntesis, tales como la pureza de la reacción, en la cual son prácticamente nulos los subproductos y la flexibilidad a través del manejo oportuno del potencial. En este caso, se ha tratado de manipular el potencial, no por medio de una fuente de poder, sino a través de la correcta elección de un material semiconductor y la iluminación necesaria.

Este trabajo, pretende sentar las bases de un estudio fotoelectroquímico y/o fotoquímico en el laboratorio 223 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M., con base en un sistema semiconductor disperso. Se ha elegido este modelo, debido a las ventajas que proporciona sobre sistemas tradicionales en los cuales se hace uso de un semiconductor cristalino o policristalino, estas ventajas y las posibles desventajas que nos acarrea el

uso del semiconductor en forma de polvo, los tratamos con detalle en el capítulo de semiconductores.

Se contempla la adecuación de las condiciones de trabajo a la realidad presente en los laboratorios de la Facultad de química, en materia de reactivos, equipo, presupuesto y capacidad instalada para el análisis de productos obtenidos, para con todo ello obtener una experiencia útil en trabajos posteriores.

Como primer punto, fue necesario realizar una investigación bibliográfica, a fin de conocer los adelantos y trabajos realizados hasta la fecha en este campo, a nivel nacional e internacional. Durante esta revisión nos encontramos que la mayor parte de estudios realizados con la modalidad del uso de semiconductores en forma dispersa, se han llevado a cabo en Japón y en los Estados Unidos.

Una vez concluida la investigación bibliográfica, se tomó la decisión de intentar la reducción del dióxido de carbono en medio acuoso a metanol y formaldehído, dada la simplicidad de reactivos y productos, amén de ser una reacción ampliamente estudiada en el campo electroquímico.

# **CAPITULO I**

# **ELECTROQUIMICA**

## ELECTROQUIMICA

Comenzaremos el estudio de este tema con una breve discusión de los conceptos básicos de la electroquímica, pues es dentro de esta disciplina donde encontramos los lineamientos para el estudio de la fotoelectroquímica. La electroquímica estudia las interfases electrificadas que se hallan presentes no solo en sistemas metal-electrolito sino en muchos otros como los de semiconductor-electrolito.

Encontramos sistemas electroquímicos cuando un sistema contiene especies cargadas y al menos una de ellas no puede penetrar en todas las fases del sistema. Por consecuencia las fases quedan cargadas lo que genera interfases electrificadas. Por ejemplo, una membrana permeable a iones potasio, pero impermeable a iones cloruro, que separa agua pura de una solución de cloruro de potasio; un pedazo de zinc sumergido en una solución de cloruro de zinc o una barra de zinc en contacto con una de cobre.

En estos ejemplos ocurre una transferencia de carga y se produce una diferencia de potencial entre las fases. Pero esta diferencia de potencial también se puede producir o incrementar debido a otros fenómenos como son la orientación preferencial de las moléculas polares, o la mayor afinidad de un disolvente a extraer un ión, dejando el de signo contrario en la otra fase.

En resumen, las causas principales por las que una interfase, se puede encontrar electrificada son:

- a) transferencia de carga entre las fases
- b) distinta adsorción de iones negativos y positivos
- c) la orientación de moléculas con momentos dipolares permanentes
- d) polarización inducida de las moléculas

Por tanto las diferencias de potencial entre las fases son más bien la regla que la excepción, los sistemas electroquímicos son heterogéneos.

Un electrodo dentro de una solución es también un sistema electroquímico, en el cual únicamente existirá una relación en las inmediaciones del electrodo, por lo que si estamos ante una reacción redox:



la concentración del producto disminuirá conforme la distancia al electrodo sea mayor. (Fig 1.1). Por otra parte es cierto que existirá una difusión que tenderá a homogeneizar la solución, transportando el producto a las regiones de la solución apartadas del electrodo.

Si este movimiento de difusión es lento, entonces la zona en donde se encuentran estos cambios de concentración se ensancha, el reactivo disminuye en la interfase y el producto se acumula. La parte de la solución que es afectada por la reacción cerca del electrodo se denomina capa de difusión.



Esta capa es grande en una escala molecular,  $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  Å, pero pequeña en consideración a toda la celda,  $10^{-1}$  a  $10^{-1}$  cm (1).

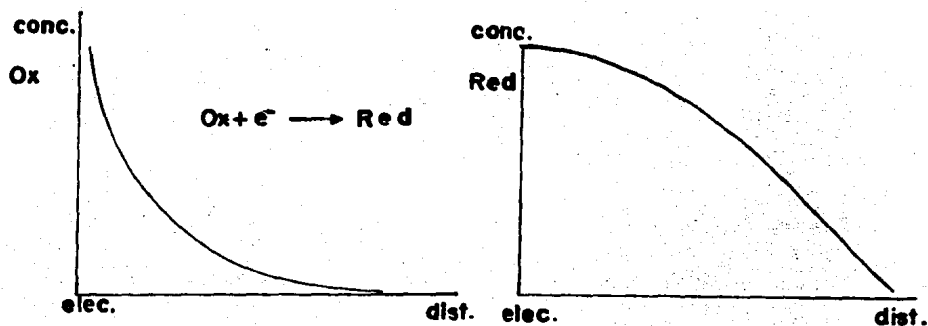


Fig 11

Se puede intuir de lo anterior que dentro de las primeras capas moleculares, la estructura será diferente a la del resto de la solución ya que estas capas son forzadas a interactuar con el electrodo. También dentro del mismo electrodo encontramos una diferencia en la distribución de los electrones libres en la superficie con respecto a los que hay en el interior del mismo.

Estas zonas interfaciales tienen dimensiones de pocos amstrongs y a su conjunto por razones históricas se le conoce como doble capa eléctrica.

En 1879, Helmholtz propuso que la distribución de carga en la región de la interfase consistía de una serie de cargas sobre

la superficie del metal y una serie de cargas opuestas mantenidas fijas en la disolución a una distancia del electrodo, a las cuales se les llamó plano interno y externo de Helmholtz respectivamente y son los que forman la doble capa.

Goüy y Chapman rechazaron el modelo de Helmholtz sosteniendo que el movimiento térmico de los iones en la disolución los separaría y no podrían encontrarse estáticos a una distancia fija del electrodo. Por tanto, propusieron la existencia de una capa de difusión.

En 1924 Stern combinó los dos modelos de Helmholtz y Goüy-Chapman, proponiendo que algunos de los iones en exceso en la disolución son adsorbidos por el electrodo y mantenidos a una distancia determinada por el radio iónico, mientras que el resto de los iones se distribuyen difusamente en la región de la interfase (Fig 1.2).

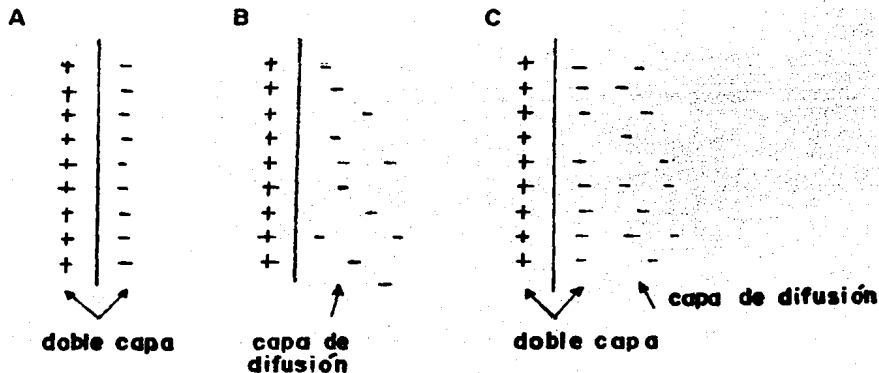


Fig 1.2

En este punto es importante señalar la existencia de la electroneutralidad de las fases químicas, basándonos en la idea de que existen igual número de cargas positivas y negativas dentro de una fase. Esto no es verdad en la zona de la interfase, ya que usualmente las fases retienen una carga eléctrica neta, pero debido a que estas diferencias son muy pequeñas en comparación al total de cargas eléctricas la electroneutralidad es una buena aproximación. Ya que las dos fases tienden a eliminar el exceso de carga, la doble capa será prácticamente neutra.

El exceso de carga en el metal puede ser proporcionado por una bomba de electrones, lo que es la base para el control del potencial.

Las reacciones en los electrodos no son cosa simple y generalmente presentan mecanismos con varios pasos, de los cuales al menos está la transferencia de electrones, aunque pueden ocurrir adsorción, desorción, migración y difusión tanto de productos como de reactivos. Todos estos pueden y deben ser tomados en cuenta para la obtención de una ecuación de rapidez de aparición de los productos o desaparición de reactivos.

Tomando como ejemplo la reacción antes mencionada, cada molécula que es oxidada, cede un electrón al electrodo, el cual recibe el nombre de electrodo de trabajo\*. Estos electrones regresarán a la solución a través de un circuito exterior que los llevará hasta el contraelectrodo.

Los electrodos metálicos pueden oxidar o reducir a sí mismos o a especies dependiendo exclusivamente del sentido en que se aplique la corriente, ya que los electrones pueden viajar indistintamente en un sentido que en el otro por el circuito exterior. En el caso de los semiconductores esto no ocurre debido a que presentan el fenómeno de rectificación (ver pag. 37).

Otro factor clave en la comprensión del fenómeno, es el potencial, el cual puede definirse como el trabajo que se requiere para traer una unidad de carga de una distancia infinita hasta un punto de interés, como sucede en el electrodo de trabajo. De esta forma es evidente que el potencial dependerá del exceso de carga que exista dentro del electrodo. Así podemos expresar en términos de potencial, la energía necesaria para sustraer o adicionar un electrón.

\* Al electrodo donde ocurre la reacción de nuestro interés, ya sea oxidación o reducción se le conoce como electrodo de trabajo y al que cierra el circuito como contraelectrodo.

En una oxidación el electrón de mayor energía en la molécula a oxidarse, solo podrá ser cedido al electrodo si éste ofrece una menor energía al electrón, esto sólo sucederá si el potencial es suficientemente positivo, a esta energía se le denomina potencial estándar ( $E^\circ$ ). Los potenciales estándares o normales se miden con respecto al potencial de reducción del hidrógeno a pH cero y por convención es cero. Cualquier proceso de este tipo está caracterizado por su propio potencial estándar  $E^\circ$ .

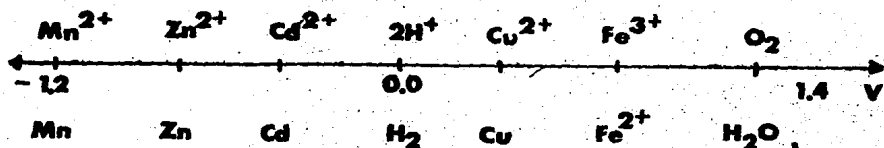


Fig 1.3

Escala de Potenciales Normales.

## CELDA ELECTROQUIMICAS

Una celda electroquímica tiene por lo menos dos interfases, en las que un conductor iónico se encuentra en contacto con un conductor electrónico.

Los conductores electrónicos pueden ser metales o semiconductores y los conductores iónicos pueden ser soluciones o sales fundidas.

Existen dos clases de celdas electroquímicas:

-CELDA GALVANICAS. En las que por medio de una reacción química espontánea se genera corriente eléctrica.

-CELDA ELECTROLITICAS. En las que suministrando energía eléctrica por medio de una fuente externa se realiza una reacción química.

### CELDA GALVANICAS

Para generar una corriente eléctrica tiene que existir una diferencia de potencial entre los dos extremos de un cable, esto se puede lograr por medio de un generador eléctrico, pero también por medio de una celda galvánica en la cual la diferencia de potencial en la interfase origina una diferencia de potencial neta en las terminales. Estas diferencias de potencial entre las fases resultan de la transferencia de especies químicas entre ellas, de esta manera una celda galvánica transforma energía química a energía eléctrica.

## CELDAS ELECTROQUIMICAS

Una celda electroquímica tiene por lo menos dos interfaces, en las que un conductor iónico se encuentra en contacto con un conductor electrónico.

Los conductores electrónicos pueden ser metales o semiconductores y los conductores iónicos pueden ser soluciones o sales fundidas.

Existen dos clases de celdas electroquímicas:

-CELDAS GALVANICAS. En las que por medio de una reacción química espontánea se genera corriente eléctrica.

-CELDAS ELECTROLITICAS. En las que suministrando energía eléctrica por medio de una fuente externa se realiza una reacción química.

### CELDAS GALVANICAS

Para generar una corriente eléctrica tiene que existir una diferencia de potencial entre los dos extremos de un cable, esto se puede lograr por medio de un generador eléctrico, pero también por medio de una celda galvánica en la cual la diferencia de potencial en la interfase origina una diferencia de potencial neta en las terminales. Estas diferencias de potencial entre las fases resultan de la transferencia de especies químicas entre ellas, de esta manera una celda galvánica transforma energía química a energía eléctrica.

## CELDAE ELECTROQUIMICAS

Una celda electroquímica tiene por lo menos dos interfases, en las que un conductor iónico se encuentra en contacto con un conductor electrónico.

Los conductores electrónicos pueden ser metales o semiconductores y los conductores iónicos pueden ser soluciones o sales fundidas.

Existen dos clases de celdas electroquímicas:

-CELDAE GALVANICAS. En las que por medio de una reacción química espontánea se genera corriente eléctrica.

-CELDAE ELETROLITICAS. En las que suministrando energía eléctrica por medio de una fuente externa se realiza una reacción química.

### CELDAE GALVANICAS

Para generar una corriente eléctrica tiene que existir una diferencia de potencial entre los dos extremos de un cable, esto se puede lograr por medio de un generador eléctrico, pero también por medio de una celda galvánica en la cual la diferencia de potencial en la interfase origina una diferencia de potencial neta en las terminales. Estas diferencias de potencial entre las fases resultan de la transferencia de especies químicas entre ellas, de esta manera una celda galvánica transforma energía química a energía eléctrica.



Las dos terminales de una celda galvánica deben estar hechas del mismo material, para que podamos medir la diferencia de potencial real de la celda sin que se vea alterado por el potencial de contacto de las terminales, además de que deben ser conductores electrónicos, lo que quiere decir que la corriente es transportada por electrones.

Supongamos que todas las fases de una celda galvánica fueran conductores electrónicos. Por ejemplo, la celda podría ser de Cu (I)/Zn/Ag/Cu (II). Puesto que los electrones son libres de moverse entre todas las fases, la condición de equilibrio de las fases muestra que (el potencial químico de los electrones) es el mismo en todas las fases de la celda a circuito abierto. Puesto que las terminales tienen la misma composición química:

$$\mu(e^- \text{ Cu}^I) = \mu(e^- \text{ Cu}^{II})$$

los potenciales eléctricos a circuito abierto son iguales y siendo la fuerza electromotriz la diferencia de potencial entre las terminales, ésta en este caso es cero. Concluimos que una celda galvánica debe tener al menos una fase que sea impermeable a los electrones, esto permite que  $\mu(e^-)$  difiera en los terminales.

La corriente en la fase impermeable debe ser transportada por los iones. Normalmente el conductor iónico en una celda galvánica es una solución electrolítica, pero hay ocasiones en que se utiliza una sal fundida o una sal sólida a una

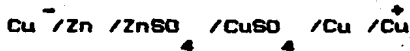
temperatura suficientemente alta para permitir que los iones se muevan a través del sólido a una velocidad conveniente.

Para representar una celda de este tipo, se usa la siguiente notación:



donde: T y T' son las terminales y deben ser del mismo material, E y E' son los electrodos e I es el electrolito (aunque pueden ser varios separados por una pared porosa o una membrana permeable). Cabe hacer notar que cuando I es común para los dos electrodos (no hay pared porosa) se llaman celdas voltáicas.

Un ejemplo de una celda galvánica es la celda Daniels que se utilizó en los primeros tiempos de la telegrafía. Esta celda consta de una pared de cerámica porosa que separa un electrodo de zinc en una solución de sulfato de zinc de un electrodo de cobre en una solución de sulfato cúprico (Fig. 1.4)



donde el zinc sufre disolución



y el cobre se reduce



Para calcular los potenciales aplicamos la ecuación de Nerst

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{2n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.0337 + 0.03 \log a_{\text{Cu}}$$

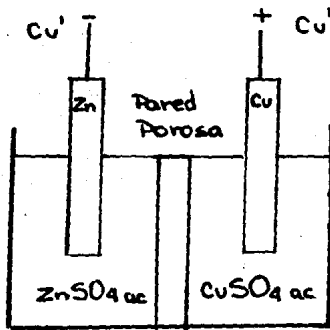
$$E_{\text{Zn}} = 0.763 + 0.03 \log a_{\text{Zn}}$$

El potencial de la celda se obtiene por

$$E_c = E_{red} - E_{ox}$$

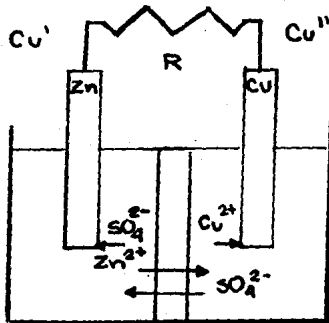
$$E_c = E_{Cu} - E_{Zn} = 1.1 + 0.03 \log \frac{a_{Cu}}{a_{Zn}}$$

Donde observamos que para que la fuerza electromotriz de esta pila sea alta se debe aumentar la concentración de los iones cobre en la semicelda donde ocurre la reducción y disminuir la de los iones zinc en donde ocurre la oxidación.



**CELDA DANIELL**

**Circuito abierto**



**Circuito cerrado**

**Fig 1.4**

## CELDA ELECTROLITICA

### LEYES DE FARADAY

Las celdas electrolíticas implican el paso de una corriente eléctrica a través de una solución o de un conductor iónico. En el caso de un metal el paso de la corriente eléctrica ocurre sin que haya un movimiento apreciable de materia, pero si se trata de un conductor iónico el paso de electricidad invariablemente está asociado al transporte de masa.

Durante el paso de la corriente a través de un electrolito los constituyentes que posean carga, se mueven a través de la solución, los iones negativos al ánodo y los positivos al cátodo donde serán oxidados y reducidos respectivamente resultando de esta manera los productos primarios de la electrosíntesis, pues las sustancias obtenidas en el electrodo pueden reaccionar con el disolvente o con otras especies en solución o con el electrodo mismo.

El científico inglés Michael Faraday estudió la relación que había entre la cantidad de electricidad que pasa por una solución y la cantidad de materia que reacciona en los electrodos y en 1833 la expresó en dos leyes:

-La cantidad de materia que reacciona en los electrodos es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la solución.

-Una misma cantidad de electricidad hace reaccionar el mismo número de equivalentes de una sustancia en los electrodos.

Se requieren 96500 Coulombs para hacer reaccionar un equivalente de cualquier sustancia y a este número se le llama Faraday F. Esta ley es independiente de la temperatura y es válida para todos los disolventes.

Consideramos importante definir los siguientes términos por que son muy usados en electroquímica y están relacionados con las leyes de Faraday.

#### DENSIDAD DE CORRIENTE

La densidad de corriente se define como la intensidad de la corriente por unidad de superficie del electrodo. Los términos de densidad de corriente anódica y catódica se refieren a la densidad de la corriente por unidad de superficie del ánodo y del cátodo respectivamente. La densidad de corriente juega un papel muy importante en la electrólisis, frecuentemente depende de este factor la forma en que los metales se depositan en el cátodo, el curso de la electrólisis y la naturaleza y cantidad de los productos obtenidos.

#### EFICIENCIA DE CORRIENTE

Aunque se necesitan 96500 Coulombs para hacer reaccionar un equivalente de una sustancia en solución usualmente encontramos que se necesitan más de esta cantidad, esto no se debe a excepciones en las leyes de Faraday sino a varias situaciones:

- La reacción de más de una sustancia en el electrodo y que no estamos tomando en cuenta.
- La pérdida de productos de la electrólisis, como gas que evoluciona y no estemos colectando.
- La ocurrencia de reacciones secundarias en los electrodos.
- Pérdidas de corriente.

La eficiencia de corriente se define como la cantidad de corriente teórica necesaria para obtener un producto entre la cantidad real necesitada.

$$CE = \frac{\text{cantidad de electricidad teórica}}{\text{cantidad de electricidad real}}$$

La eficiencia de la corriente es un factor muy importante en muchos procesos electroquímicos. En la práctica las eficiencias de corriente varían considerablemente, por ejemplo para la oxidación electroquímica del antraceno a antraquinona tiene una eficiencia de corriente del 100% la refinación electroquímica del cobre del 95%, las celdas clor-alkali de 95 % (2) y el proceso de producción de aluminio de sus sales fundidas de 85 al 95% (3)

## ELECTROSINTESIS

En la introducción ya mencionamos algo acerca de la importancia de la electroquímica en nuestros días, ya que en la época actual, la industria moderna busca nuevas formas de producción que conlleven un gasto de energía bajo y sobre todo gran flexibilidad.

Así mismo, la electrosíntesis presenta estas ventajas, amén de tener un papel decisivo en el área ecológica, ya que produce muy poca contaminación en comparación a otro tipo de industrias.

De las ventajas señaladas, la más importante resulta ser la flexibilidad, dado que es posible obtener condiciones tanto suaves como extremas con solo mover el voltaje, conservando el mismo equipo. Esto permite además sustituir reactivos muy fuertes. Podemos añadir la facilidad de generar reactivos redox *insitu*.

El desarrollo industrial de la electrosíntesis y en especial de la electrosíntesis orgánica, se ha debido en gran parte al desarrollo que ha habido en el campo de materiales, lo que ofrece mejores electrodos, celdas y membranas. Aunado a esto encontramos un mejor desarrollo de celdas a nivel industrial.

Dentro de las nuevas investigaciones que se han estado llevando a cabo, surge la posibilidad de utilizar electrosíntesis con el fin de hacer pequeñas modificaciones en secuencias biológicas, lo que da la posibilidad de obtener transformaciones con la estereoespecificidad deseada sin la necesidad de un cofactor. (4)

Para recalcar la importancia de la electrosíntesis en nuestros días podemos mencionar el proceso de producción de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo que lleva a cabo la compañía Monsanto por más de 20 años ( 5 ). Esta ruta fue ideada por M. Baizer en 1959. El punto más importante en esta técnica es la adición de una sal cuaternaria a la solución de reacción, ya que produce una zona relativamente aprótica adyacente al electrodo, con lo que se logra la inhibición de la formación del propionitrilo.

Las condiciones de control deben ser muy precisas, pero por este medio se consigue una técnica sencilla y se obtienen rendimientos mayores al 90%.

Sin embargo, no sólo la compañía Monsanto produce compuestos químicos por vía electrosintética, compañías tan importantes como la Basf, los laboratorios Bayer y Miles, Ciba-Geigy, ICI y Du Pont entre otras tienen procesos básicamente electroquímicos, con una producción de más de 100 compuestos orgánicos.



## REDUCCION DEL DIOXIDO DE CARBONO

El interés del hombre en el estudio de la reducción del dióxido de carbono ha tenido su objetivo en la obtención de metanol para fines industriales y energéticos. (6)

Habiendo mencionado como se llevan a cabo las reacciones electroquímicas y algunos ejemplos, de cuán importantes son a nivel industrial, ahora nos concentraremos en la electrorreducción del dióxido de carbono. Siendo esta la reacción que se llevó a cabo en el laboratorio. Ya que el principio de la reducción es el mismo, donar electrones y iones hidrógeno al dióxido de carbono, podemos encontrar que la modificación realizada en la práctica, fue que en vez de que este cambio ocurriera en una interfase metal electrolito debido a una corriente eléctrica, ocurre en una interfase semiconductor-electrolito debido a la interacción de éste con la luz. Sin embargo el estudio de la reducción del dióxido de carbono por vía electroquímica sirve como antecedente y comparación de una reacción fotoelectroquímica.

Estudios sobre la reducción del dióxido de carbono en soluciones acuosas reportaron que el ión formiato es el principal producto con la más alta eficiencia de corriente que se obtiene sobre electrodos amalgamados, en electrolitos alcalinos saturados con dióxido de carbono a presiones de 50 atms.

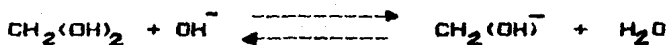
Los resultados de un trabajo realizado en medio ácido (7) muestran que el dióxido de carbono reacciona rápidamente con el hidrógeno quimisorbido (electroquímicamente formado).

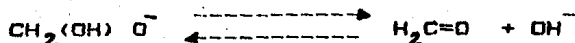
La reacción es lenta a temperatura ambiente, pero aumenta rápidamente con la temperatura. El único problema que presenta el aumento de la temperatura es que la solubilidad del dióxido de carbono disminuye considerablemente.

La reducción del ácido fórmico es más difícil. En 1907 aparece una patente para reducir ácidos grasos a aldehídos y alcoholes (8). Se menciona una reducción para el ácido fórmico en ácido sulfúrico al 10%. El HCOOH se redujo a HCHO a bajas densidades de corriente y a metanol a altas densidades de corriente.

En cuanto a la reducción del formaldehído se ha encontrado en estudios de polarografía que la cantidad reducida aumenta con el pH y la temperatura de la solución esto se atribuye al hecho de que el formaldehído se encuentra presente en una forma hidratada electroinactiva en solución, metilenglicol y al aumentar el pH se transforma a formaldehído.

El siguiente mecanismo se ha propuesto para la formación del HCHO a partir del metilenglicol en soluciones de pH entre 12 y 13.





A pH más bajo la reacción de deshidratación del del metilenglicol determina la cantidad de HCHO en solución.

#### REFERENCIAS

- (1) Faulker L. R. Journal of Chem. Ed. 60, 4, 262-64 (1983)
- (2) Venkatesh, S. and Tilak, B. V. ibid 276-78
- (3) Haupin, W. E. ibid 279-82
- (4) Jansson, r. Chemical and Engineering News, 62, 47, p43 (1984)
- (5) Ibid
- (6) Russel, P. G. et al J. Electrochem. Soc. 124, 9. 1329-38 (1977)
- (7) Binner, J. Electro. Chim. Acta. 8, pag 857 (1963)
- (8) Ellis, C. and Mc Enroy, K.P. U.S. Pat. 867,575 (1907)

# **CAPITULO II**

# **SEMICONDUCTORES**

## SEMICONDUCTORES

Los semiconductores son de vital importancia para el estudio de la fotoelectroquímica, ya que ésta se basa en el electrodo semiconductor o en el fotocatalizador semiconductor. Es por ello que su estudio y comprensión son indispensables en un trabajo de esta naturaleza.

La materia en estado sólido ha sido clasificada en tres grupos principales: aislantes, semiconductores y metales. Los cuales se diferencian entre sí por su resistencia a la corriente eléctrica. El primer grupo, como su nombre lo indica, aísla, no permite el paso de la corriente eléctrica, sus resistividades son del orden de  $10^{14}$  a  $10^{22} \Omega/\text{cm}$ . Los metales por el contrario son muy buenos conductores de la corriente eléctrica, tienen resistividad baja, del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-4} \Omega/\text{cm}$ . Entre estos dos grupos se localizan los semiconductores cuyas resistividades van de  $10^{-2}$  a  $10^9 \Omega/\text{cm}$ , sin embargo su principal característica es el aumento en la conducción eléctrica con el aumento de la temperatura. (1)

La historia de los semiconductores se remonta años atrás, pero no es sino hasta 1948, cuando aparece el primer transistor, que se inicia una acelerada investigación de las propiedades físicas de los sólidos en general y de los semiconductores.

Es posible que M. Faraday haya sido el primero que hizo una observación importante de lo que conocemos como semiconduc-

tores, en 1833, cuando se dió cuenta que al aumentar la temperatura disminuía la resistencia eléctrica del sulfato de plata, en contraste con los metales que por el contrario aumenta.

En 1873 W. Smith reportó el fenómeno de la fotoconductividad, el cual consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de la luz. Sin embargo no es sino hasta los años 1920-1940 que se aplicó esta propiedad a la fabricación de las primeras celdas fotoeléctricas semiconductoras. A principios de siglo, basándose en el descubrimiento hecho por H. Hertz, en 1888, de la existencia de las ondas electromagnéticas, se empiezan a utilizar los semiconductores para detectar las ondas de radio.

El verdadero progreso en la comprensión de los semiconductores y los fenómenos inherentes a ellos se ha producido a partir de la década de 1950, cuando las necesidades del desarrollo del transistor exigieron el perfeccionamiento de técnicas para la obtención de monocristales semiconductores en la forma más pura posible. Es en los años de 50-59 que se intensifica la investigación de las propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas de los semiconductores. Al mismo tiempo se aplica la mecánica cuántica a los sólidos y se logra describir en gran detalle la estructura electrónica de los semiconductores. Por el lado práctico se establecen las bases para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos tales como lasers, detectores de rayos  $\gamma$  y otros.

Los semiconductores son sólidos llamados de malla. Estos están formados por un arreglo infinito de átomos unidos por enlaces covalentes, por consecuencia los electrones en el sólido se encuentran en bandas de energía en lugar de en niveles. Si dos átomos se unen formando un enlace la teoría del orbital molecular predice la aparición de dos niveles de energía, uno mayor que el otro. Los electrones de ambos átomos tenderán ocupar el de menor energía y solo cuando éste se encuentre lleno se empezará a ocupar el nivel superior. Cuando interactúan un número de Avogadro de átomos se forman un número igual de niveles de energía tan juntos entre sí que se pueden considerar como bandas de energía con sus límites superior e inferior definidos (Fig 2.1)

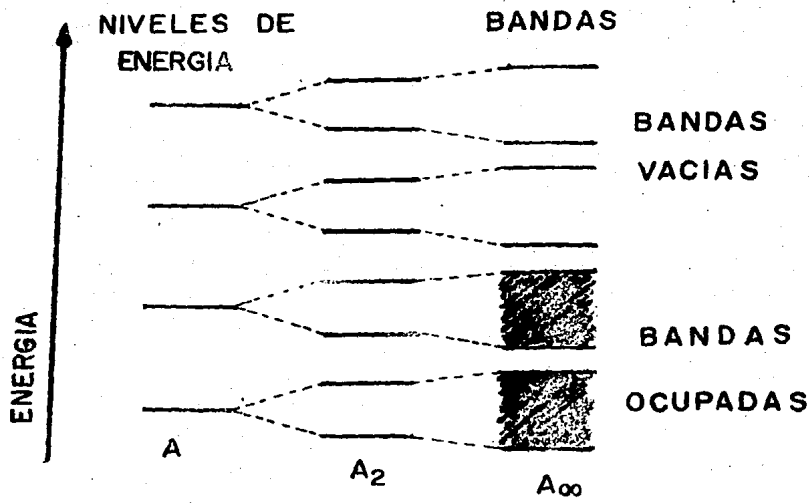


Fig. 2.1

Son de particular interés la banda de energía mas alta ocupada y las mas baja desocupada. Para un sólido dado estas dos bandas se encuentran separadas por un espacio llamado banda prohibida (bandgap) de valor definido que distingue a los conductores de los semiconductores y aislantes. En caso de que la banda prohibida no exista, es decir la banda mas alta ocupada se sobrepone a la mas baja desocupada, el sólido del que se trata es un metal o tiene conducción metálica (Fig 2.2A)

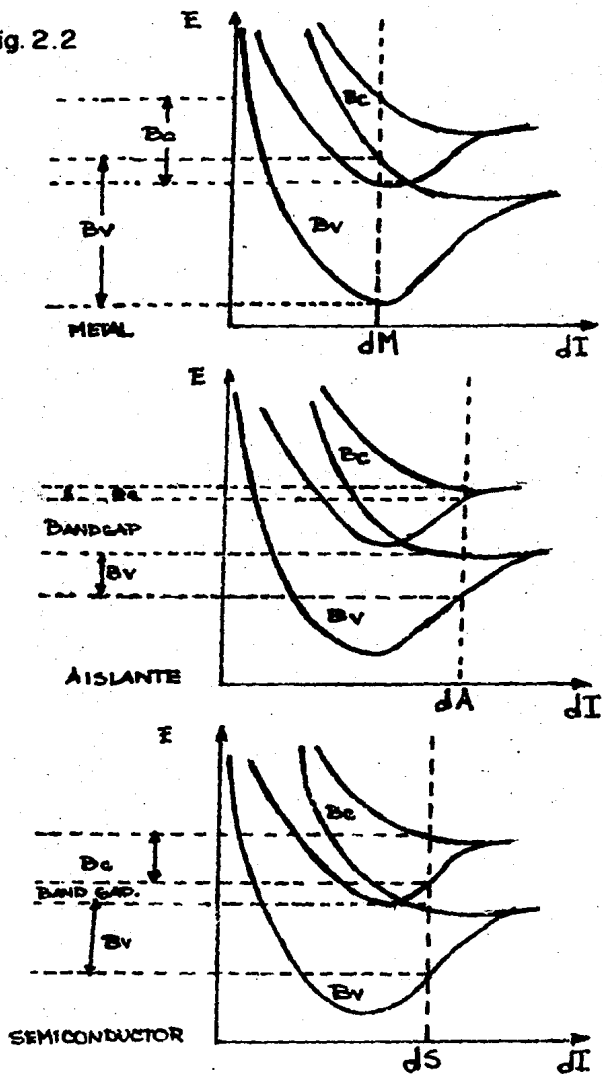
La banda de energía mas alta ocupada se llama banda de valencia y la mas baja desocupada, banda de conducción. El bandgap distingue a los semiconductores de los aislantes, en general los sólidos con bandgap menor de 3.5 eV son considerados como semiconductores y los que tienen bandgap mayor de 3.5 eV se consideran aislantes (Fig 2.2B y C). (2)

Para ilustrarlo podemos poner como ejemplo los elementos del grupo IV de la Tabla Periódica. El carbono (diamante), silicio, germanio y estaño tienen la misma estructura cristalina y enlaces similares. El diamante tiene un bandgap de 5.4 eV y sería un excelente material aislante si fuera barato. El silicio de 1.1 eV y el germanio de 0.7 eV, ambos son ampliamente usados como semiconductores. El estaño tiene un bandgap de 0.09 eV suficientemente pequeño para ser considerado como metal. Esta diferencia de energía entre las bandas provoca que se presente el fenómeno de conducción eléctrica o no, y la forma en que se lleva acabo pues no



conducen de la misma manera la corriente eléctrica los metales que los semiconductores.

Fig. 2.2



## CONDUCTIVIDAD EN LOS METALES

Cuando interactúan dos funciones de onda de dos átomos metálicos, una de las resultantes eleva su energía y la otra disminuye, se forma un orbital de unión  $\sigma$  más estable de menor energía y uno de antiunión  $\sigma^*$  menos estable porque es de mayor energía (Fig 2.3).

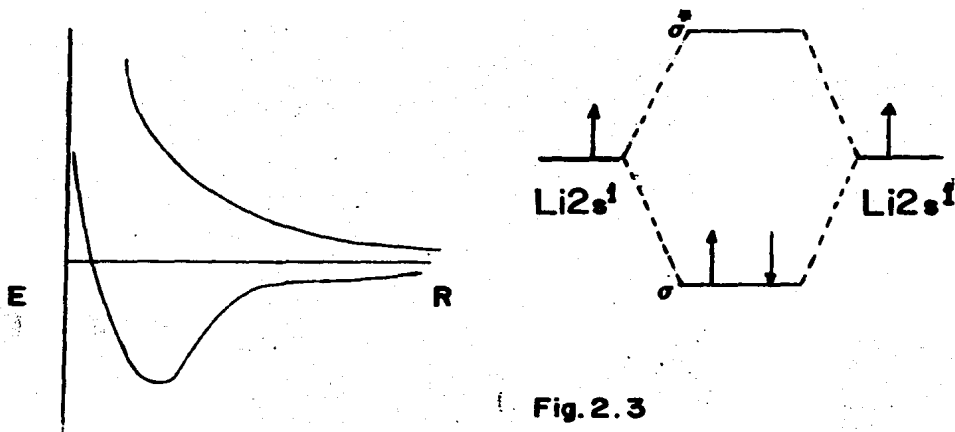


Fig.2.3

En el caso de que interactúen  $N$  átomos de metal se formarán  $N$  niveles energéticos muy cercanos entre sí (a este conjunto se le llama banda). Esta banda se encuentra semillena pues los niveles más estables se encuentran doblemente ocupados y los niveles superiores se encuentran vacíos. A cada estado energético le corresponde un movimiento ondulatorio, ya sea a la derecha o la izquierda. Si no existe un potencial aplicado al sistema, el número de estados que se mueve hacia la

derecha es igual al número de estados que se mueve hacia la izquierda, en consecuencia no se tiene un flujo neto de corriente. Pero si aplicamos un potencial electrostático, la energía potencial de los estados en los que el electrón se mueve hacia la carga positiva disminuye y en los que se mueve hacia la carga negativa aumenta. La ocupación de los estados cambiará hasta que las energías de estos, izquierdo y derecho sean iguales, de esta manera se observa una transferencia neta de electrones hacia los estados que se mueven a la carga positiva, este flujo permanecerá hasta que desaparezca la diferencia de potencial. En consecuencia el metal conduce la corriente eléctrica (Fig 2.4).

Si la banda está llena no existe posibilidad de transferir electrones a pesar de la presencia de un potencial, ya que fluye igual número de electrones en ambos sentidos la corriente neta es cero y el material es aislante.

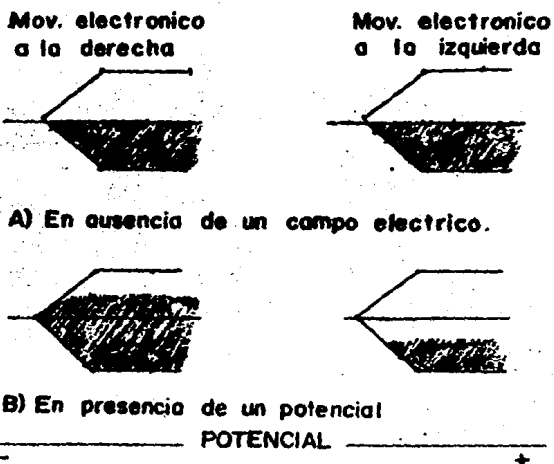


Fig. 2.4

## CONDUCCION EN LOS SEMICONDUCTORES

El átomo de silicio presenta electrones en las capas internas que se encuentran esencialmente en orbitales atómicos  $1s^2$ ,  $2s^2$  y  $2p^6$  y una banda de valencia compuesta por orbitales  $3s$  y  $3p$ . Posteriormente encontramos orbitales vacíos que provienen de combinaciones de orbitales  $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$  y de mayor energía que forman la banda de conducción.

Si la temperatura es lo suficientemente alta, algunos de los electrones serán excitados por medios térmicos desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. El número de electrones excitados estará determinado por la distribución de Boltzman como función de la temperatura y de la separación energética (banda prohibida). Cada electrón excitado dejará un hueco o lugar vacante en la banda de valencia. Los electrones tanto en la banda de valencia como en la de conducción podrán moverse libremente bajo un potencial, pero dado que el número de electrones y huecos es limitado, ya que hay un espacio energético que separa a las bandas, solo los electrones promovidos emigrarán hacia el potencial positivo y los huecos generados en la banda de valencia hacia el potencial negativo. A este fenómeno se le conoce como semiconducción intrínseca. Por esto la conducción de los semiconductores no es tan alta como lo es en el metal, donde la banda de conducción y la de valencia se encuentran traslapadas, por tanto los electrones que en ellas se encuentran pueden emigrar hacia el potencial positivo, ya que no hay una barrera energética a vencer.

Si en lugar de excitación térmica un fotón de luz excita a un electrón de la banda de valencia a la de conducción, se obtiene la misma situación de transporte de electrones y huecos, y así se observa el fenómeno de fotoconductividad, siempre y cuando la energía del fotón exceda a la energía de la banda prohibida  $E_{bg}$

$$h\nu > E_{bg}$$

Sobre éste fenómeno se basa la conversión de energía solar a otras formas de energía (eléctrica, química, etc.)

Si en lugar de silicio o germanio que tienen 4 electrones de valencia para dar lugar en cada enlace a una banda llena de 8 electrones se puede producir un compuesto a partir de, por ejemplo galio (3 electrones de valencia) y arsénico (5 electrones de valencia) el arseniuro de galio que también tiene una banda llena de 8 electrones y presenta un comportamiento semiconductor. Sin embargo en general el  $\Delta E$  de separación entre las bandas diferirá, la separación energética aumenta a medida que los electrones tienden a estar más localizados en los átomos y por esto es función de la electronegatividad.

## IMPUREZAS Y DEFECTOS ESTEQUIOMETRICOS

Si a un semiconductor intrínseco del grupo IV se le adicionan algunos átomos de galio, dentro de este cristal se estarán formando huecos, debido a que el galio es del grupo IIIA y solo contribuye con tres electrones en lugar de los 4 necesarios para formar la banda llena. A este mecanismo de generar portadores de corriente se le llama dopado y consiste en introducir nuevos niveles de energía a la banda prohibida. El ejemplo clásico de este método es, como ya vimos, introducir pequeñas cantidades de elementos del grupo III o del V a elementos semiconductores del grupo IV.

Se puede distinguir dos clases de dopado, tipo n y tipo p. Tipo n cuando se crean niveles donadores muy cerca de la banda de conducción, esto ocurre dopando con elementos del grupo V. Los electrones en la banda de conducción exceden en número a los huecos generados en la banda de valencia por lo que la corriente es transportada principalmente por cargas negativas.

De la misma manera el dopado tipo p corresponde a la formación de niveles aceptores vacíos cerca de la banda de valencia. Los niveles aceptores atrapan los electrones de la banda de valencia creando en esta portadores positivos de carga. Los niveles aceptores y donadores se cargan debido a la pérdida o ganancia de electrones pero no pueden ser portadores de carga por que se encuentran fijos en la red cristalina del semiconductor.

Otra causa por la que se generan mayor número de portadores de carga de un signo que del otro, se presenta en semiconductores no elementales, es decir, en compuestos debido a imperfecciones en la red cristalina, lo cual los hace ser intrínsecamente n o p sin haber agregado pequeñas cantidades de otras sustancias. Por ejemplo, el dióxido de titanio  $TiO_2$  en su red cristalina encontramos sitios en donde hay más de dos átomos de oxígeno por átomo de titanio, habiendo de esta manera un excedente de electrones lo que produce que la corriente sea transportada preferencialmente por portadores negativos.

Los portadores positivos de carga se conocen como huecos porque son los espacios que dejan vacantes los electrones en la banda de valencia al emigrar a la banda de conducción.

## NIVEL DE FERMI

Después de haber descrito como los semiconductores poseen grandes cantidades de huecos y electrones, surge la necesidad de contar con un modelo que nos describa su comportamiento eléctrico. El modelo con que actualmente contamos es el desarrollado por E. Fermi y P. Dirac. El cual es un modelo estadístico que permite establecer cuales son los niveles de energía en el átomo que tienen una posibilidad alta o baja de estar ocupados. Por arriba del nivel de Fermi la probabilidad de ocupación cae a cero y los niveles de energía están vacíos, mientras que por abajo los niveles de energía están ocupados la probabilidad tiende a 1.

Sin embargo en un semiconductor el nivel de Fermi ocurre en el bandgap, en uno intrínseco el nivel de Fermi ocurre aproximadamente a la mitad entre la bandas de conducción y la de valencia (fig 2.5) . La definición no requiere que haya un nivel de energía en  $E_f$ , únicamente depende de la probabilidad de que un nivel de energía estuviera presente. De este modelo se obtiene la distribución de Fermi-Dirac que permite cuantificar la probabilidad  $F_n$  de que un nivel  $n$  este ocupado, si conocemos la energía  $E_n$  de este nivel:

$$F_n = \frac{1}{1 + [(E_n - E_f)/kt]}$$

donde  $k$  = cte. de Boltzman

$t$  = temperatura



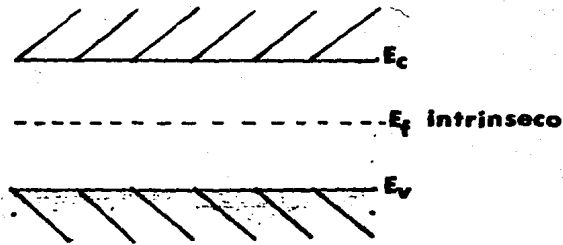
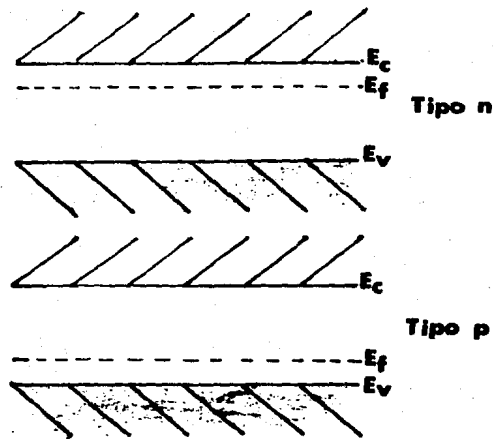


Fig 2.5

Cuando es el electrodo semiconductor el cargado negativamente, al aplicar una diferencia de potencial se eleva el nivel de Fermi del semiconductor con respecto al de referencia. De este modo es posible controlar el nivel de Fermi del semiconductor con respecto a los niveles de energía de la solución por medio de un potencial aplicado. En el interior del semiconductor el nivel de Fermi permanece relativamente inalterado entre la banda de conducción y la de valencia pero la situación es diferente cerca de la interfase con el electrolito.

Un segundo punto consiste en que el dopado de los semiconductores cambia de lugar el nivel de Fermi con respecto a las bandas, el dopado tipo n acerca  $E_f$  a la banda de conducción, este cambio consiste en el hecho de que la probabilidad de estar ocupados los niveles en la banda de conducción aumenta. Hay más electrones en la banda de conducción por lo que la probabilidad de ocupación  $1/2$  se acerca a la banda de conducción. De forma análoga un dopado tipo p acerca  $E_f$  a la banda de valencia. (Fig 2.6)



**Fig 2.6**

Conforme el nivel de dopado aumenta (medido como el número de portadores de carga por  $\text{cm}^3$ ) el nivel de Fermi se acerca más y más a los límites de las bandas. Un nivel de dopado muy alto produce que el nivel de Fermi se mueva dentro de la banda de conducción o de valencia, en este punto el semiconductor se comporta como metal.

Para un semiconductor dado, con un nivel de dopado determinado, el nivel de Fermi puede ser manipulado por medio de un potencial aplicado. Por otra parte si conectamos un electrodo semiconductor externamente con un electrodo de referencia, y lo sumergimos en un electrolito encontramos que los niveles de Fermi son iguales. Si aplicamos una diferencia de potencial de un volt por medio de una fuente de poder, el nivel de Fermi del semiconductor bajará con respecto al de

referencia exactamente un volt. Esta disminución en el nivel de Fermi surge de los electrones de menor energía, pues estos están en una región en donde el potencial es más positivo.

## UNIONES

Ahora bien, que sucede cuando ponemos en contacto dos materiales con distinto nivel de Fermi. Los materiales que más comunmente encontramos en contacto son los metales, semiconductores y electrolitos.

### 1 METAL-SEMICONDUCTOR

Se considera que los cuerpos se encuentran en equilibrio antes de entrar en contacto, por lo que sus niveles de Fermi son constantes desde el interior del cuerpo hasta la superficie. Al entrar en contacto el metal que posee una densidad electrónica mucho mayor, inyectará electrones al semiconductor, esta transferencia ocurrirá hasta que los niveles de Fermi se igualen.

Por tener el metal mayor densidad electrónica su nivel de Fermi en el equilibrio no variará, pero el nivel de Fermi del semiconductor en la superficie que se encuentra en contacto con el metal, será prácticamente igual al de éste, debido a que ocurre un doblamiento en las bandas de conducción y de valencia, a esta región se le llama zona de carga espacial. Sin embargo es importante recalcar que en el interior del semiconductor las bandas permanecen igual.

### 2 SEMICONDUCTOR-SEMICONDUCTOR

Las uniones más importantes de este tipo son las uniones de un semiconductor tipo p con uno tipo n, debido a que es esta unión la que presenta el fenómeno de rectificación tan usado en transistores y dispositivos electrónicos.

Una vez alcanzado el equilibrio entre los niveles de Fermi, se puede observar que existe un doblamiento de bandas entre los semiconductores, debido a que la diferencia de electronegatividad en ambos no es tan grande como para que alguno pudiera imponer su nivel de Fermi. En este tipo de uniones aparece la Barrera de Schottky que se opone al paso de la corriente en un sentido, pues los electrones tienden a estar en el menor nivel de energía así como en un tobogán pasan del semiconductor tipo p al n, bajando su nivel energético pero no pudiendo hacerlo a la inversa (Fig 2.7).

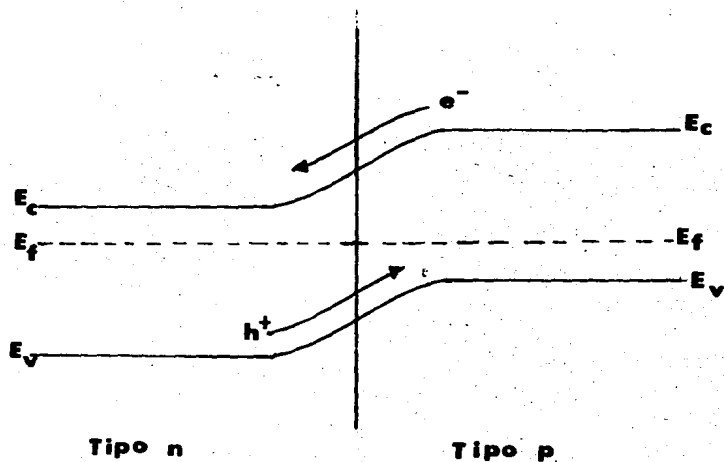


Fig 2.7



## SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO

En una solución aunque sea muy diluida, tenemos alrededor de  $10^{20}$  iones /  $\text{cm}^3$  (3) por lo que puede presumirse que la solución impondrá su nivel de Fermi, cabe señalar que en un electrolito no es posible hablar en forma rigurosa de un nivel de Fermi. Sin embargo, si se considera al nivel de Fermi como el potencial electroquímico del material, es posible mediante algunas consideraciones establecer un nivel de Fermi para las diferentes especies iónicas, esta posibilidad es el corazón de la fotoelectroquímica ya que permite al semiconductor incorporarse al campo de la electroquímica.

### REFERENCIAS

- (1) Bemski, G. Semiconductores Monografía de la O.E.A. Washington D.C. 1970
- (2) Finklea, H.O. J. Chem. Ed. 60, 4, pag 325 (1983)
- (3) Rius, M.R. y Castro-Acuña, M.C. La Química hacia la Conquista del Sol. Fondo de Cultura Económica. México 1986.

# **CAPITULO III**

## **FOTOELECTRO-**

## **QUIMICA**



## FOTOELECTROQUIMICA

La interconversión de diferentes formas de energía ha ido adquiriendo una mayor importancia en ciencia y tecnología.

La cantidad total de energía solar que incide sobre la superficie de la tierra en forma de fotones es inmensa, se calcula que supera a  $2 \times 10^{25}$  cal/año (1), aunque solo es aproximadamente el 12% la que tiene la energía necesaria y es aprovechada por el proceso de la fotosíntesis que realizan los vegetales verdes, el resto, sale del intervalo del espectro visible, es absorbido por la atmósfera o incide sobre la porción inerte de la superficie de la tierra (desiertos, océanos, etc.).

El contenido energético de un fotón se obtiene con la ecuación  $E = \nu h$  siendo  $h$  la constante de Planck ( $1.58 \times 10^{-34}$  cal-s) y  $\nu$  la frecuencia de radiación.

$\lambda$ Longitud de onda (nm)		kilojoules
700	rojo lejano-rojo	171
600	anaranjado-amarillo	199
500	verde-azul	239
400	violeta-ultravioleta cercano	308

La luz solar, en el infrarrojo cercano, el visible y el ultravioleta cercano, tiene energía de aproximadamente 0.9 a 3.2 electrones Volt por fotón o de 87 a 308 kilojoules por mol (2) y la intensidad suficiente para ser fuente de energía eléctrica y química si se desarrollasen sistemas eficientes y

baratos para esta conversión de energía.

Todas las fuentes de energía que utilizamos, a excepción de la energía nuclear, provienen indirectamente de la energía almacenada en enlaces de moléculas de carbohidratos gracias a la fotosíntesis que llevan a cabo las plantas y otros organismos, por esto, la construcción de sistemas fotosintéticos artificiales para la conversión de materiales abundantes, como por ejemplo agua y dióxido de carbono a combustibles como hidrógeno y metanol directamente o por electrólisis, o la obtención de corriente eléctrica, representaría un gran avance pues dejaríamos de depender en materia energética de los combustibles fósiles y los recursos no renovables.

Cuando en estos sistemas, para transformar la energía luminosa a otras formas de energía, existe la presencia de una interfase, son llamados sistemas fotoelectroquímicos siendo esta su principal diferencia con la fotoquímica. Aún con esta diferencia algunos procesos considerados como fotoquímicos, guardan estrecha relación con la fotoelectroquímica, como es la fotografía. En ésta, los granos de haluro de plata usados en las películas están compuestos por una mezcla de AgI, AgBr y AgCl. Estos compuestos tienen un bandgap que varía en el intervalo de 2.7 a 3.2 eV. (3) y por esto son insensibles a la luz de la región visible del espectro.

Los haluros por sí mismos no pueden reproducir una imagen clara, por lo que tienen que ser sensibilizados a la luz, para esto se usa una capa de colorante adsorbido que es el que es sensible a la luz. Cuando este colorante adsorbe la luz puede inyectar un electrón al sustrato de haluro de plata, el que eventualmente reacciona y produce la imagen.

La historia de la fotoelectroquímica se remonta a 1839 cuando el físico Edmond Becquerel (4) observó que se producía voltaje y corriente al iluminar un electrodo de plata en una solución de cloruro de plata. Esta es la primera vez que se reportó el efecto fotovoltaico.

El siguiente gran avance en fotoelectroquímica ocurrió 125 años después en los laboratorios Bell, poco después de la invención de la celda solar de silicio p-n, cuando Brattain y Garret (5) estudiaron la física de las interfaces semiconductor-electrolito. Se realizaron trabajos subsecuentes en los laboratorios Bell por Dewald (6), Boddy (7) y Turner (8,9), en Alemania de Gerischer (10) y Memming y en Rusia de Myslin y Pleskov que proporcionaron los conocimientos fundamentales sobre el comportamiento de los electrodos semiconductores.

El salto que condujo a la fotoelectroquímica de lo fundamental a lo práctico ocurrió en Japón en 1972 cuando

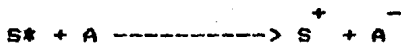
Fuhashima y Honda (11) estudiaron la fotooxidación del agua a oxígeno e hidrógeno en un electrodo semiconductor iluminado de dióxido de titanio, esto abrió el camino para aprovechar la luz solar en el almacenamiento de energía química como  $H_2$  y  $O_2$ .

### ENERGETICA DE LOS PROCESOS FOTOELECTROQUIMICOS

La conversión de energía luminosa a energía química es el resultado de la acción de la luz, sobre las moléculas, que funciona como si fuera una bomba de electrones, empujando electrones de orbitales bajos en energía a orbitales de mayor energía. El resultado es la formación de un par electrón-hueco (e-h) intramolecular que produce un estado excitado  $S^*$  en la molécula.



Si el par electrón-hueco puede ser separado de tal manera que el electrón pase a alguna especie aceptora,



o que un electrón de algún donador D llene los huecos de S,



la energía ha sido almacenada, al menos por corto tiempo, como energía química redox y si el electrón es conducido a un circuito se convierte en una corriente eléctrica.

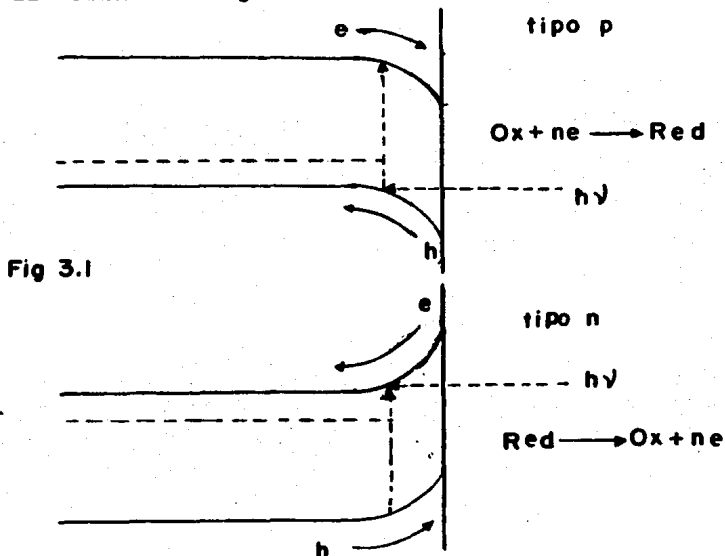
Sin embargo, los estados excitados tienen vidas muy cortas (de nanosegundos a milisegundos en líquido) y los pares electrón-hueco frecuentemente se recombinan con lo que la energía luminosa capturada se degrada a calor.

Esta separación (e-h) se puede promover con la existencia de un campo eléctrico (diferencia de potencial) o un campo químico (diferencia de potencial químico, tal como ocurre con la presencia de A o D). A menos de que la reacción inversa entre  $S^+$  y  $A^-$  o  $S^-$  y  $D^+$  sea lenta, se transfiere el electrón de regreso para producirnos otra vez S y A o S y D, y una vez más la energía almacenada se pierde como calor.

Para que la energía sea almacenada en especies oxidadas y reducidas, la energía de activación para la recombinación debe ser alta, de tal manera que la reacción inversa sea lenta o los productos de la oxidación-reducción deben formarse a cierta distancia uno de otro, para que puedan ser separados antes de que reaccionen.

La naturaleza de las especies redox usadas, es gobernada por el tipo de semiconductor y la posición energética de las bandas. las especies en solución se reducen en la superficie de un semiconductor tipo p, gracias a los electrones que se encuentran en la banda de conducción, siempre y cuando las especies químicas en solución tengan un potencial de reducción por debajo de la posición energética de las bandas

de conducción, y las oxidaciones, ocurrirán en los semiconductores tipo n debido a los huecos en la banda de valencia si el potencial de oxidación esta por arriba de la banda de valencia (fig. 3.1).



La separación del par electrón-hueco y su movimiento hacia la superficie surge de la generación de un campo eléctrico en la superficie del semiconductor hasta una profundidad de 5 a 200 nm. (12) y ocasiona un doblamiento en las bandas de energía.

Este concepto de doblamiento de bandas junto con la capacidad de uso de los semiconductores en dispositivos de fotoconversión se basa en asumir que los límites de las bandas son fijos.

Los primeros en proponer un modelo para explicar lo que ocurre en esta interfase fueron Garret y Brattain (5)

tratándolo análogamente a la doble capa de difusión de la interfase metal-electrolito.

Dentro del electrolito, los iones positivos y negativos son portadores de carga, dentro del semiconductor son los electrones y los huecos.

El exceso de densidad de carga en cualquier elemento de volumen del electrolito es cero, porque el número de cargas positivas y negativas por unidad de volumen es exactamente igual. De la misma manera dentro de un semiconductor intrínseco, el exceso de densidad de carga es cero ya que hay igual número de electrones  $n$  y de huecos  $p$ .

Entonces, para el interior del semiconductor tenemos:

$$n = p \quad (1)$$

y la densidad de carga

$$\rho_{int} = e_0 p^0 - e_0 n^0 \quad (2)$$

De la misma manera que un electrodo cargado ejerce un campo eléctrico sobre los iones positivos y negativos del electrolito, en un sistema semiconductor-electrolito la capa de carga del plano externo de Helmholtz ejerce un campo eléctrico sobre los huecos y los electrones del semiconductor de tal suerte que relativamente cerca de la superficie los electrones y los huecos no están presentes en igual número.

La densidad de cualquier plano del electrolito paralelo al electrodo a una distancia  $x$  de él, la podemos obtener aplicando la ecuación de Poisson o con la distribución de Boltzman. Analogamente para un semiconductor podemos escribir la ecuación de Poisson:

$$\rho_x = -\frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d^2\psi_x}{dx^2} \quad (3)$$

donde:

$x$  = densidad de carga.

$\epsilon$  = permeabilidad magnética del medio

$\psi_x$  = diferencia de potencial a una distancia  $x$  del electrodo.

y la distribución de Boltzman:

$$\begin{aligned} \rho_x &= e_0(p_x - n_x) \\ &= e_0(p^0 e^{-e_0\psi_x/KT} - n^0 e^{-e_0\psi_x/KT}) \end{aligned} \quad (4)$$

Usando la relación  $n^0 = p^0$ ,

$$\rho_x = e_0 n_0 (e^{e_0\psi_x/KT} - e^{-e_0\psi_x/KT}) \quad (5)$$

$$\rho_x = -2e_0 n_0 \sinh(e_0\psi_x/KT) \quad (6)$$

Estas dos expresiones para densidad de carga las podemos igualar para obtener la ecuación de Poisson-Boltzman:

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \frac{8\pi e_0 n_0}{\epsilon} \sinh \frac{e_0\psi_x}{KT} \quad (7)$$



La ecuación diferencial expresa la variación del potencial en función de la distancia dentro del semiconductor y la podemos identificar con la de la variación del potencial en función de la distancia del electrodo para un electrolito. De esta ecuación se puede obtener :

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = - \left( \frac{32 kT n^0}{\epsilon} \right)^{1/2} \sinh \frac{\epsilon_0 \psi_x}{2kT} \quad (8)$$

Sabemos que por la ley de Gauss la carga total en una superficie es:

$$q = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d\psi}{dx} \quad (9)$$

Obtenemos:

$$q_{sc} = 2 \left( \frac{\epsilon n^0 kT}{2} \right)^{1/2} \sinh \frac{\epsilon_0 \psi_s}{2kT} \quad (10)$$

donde  $q_{sc}$  es la la carga en la región de carga espacial y  $\psi_s$  el potencial en la superficie.

Linearizando la función seno hiperbólico,

$$\sinh \frac{\epsilon_0 \psi_x}{2kT} \approx \frac{\epsilon_0 \psi_x}{2kT} \quad (11)$$

y resolviendo la ecuación diferencial,

$$\frac{d\psi_x}{dx} = - \left( \frac{8\pi n^0 e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \psi_x = \mathcal{H} \psi_x \quad (12)$$

tenemos:

$$\psi_x = \psi_s e^{-\mathcal{H} x} \quad (13)$$

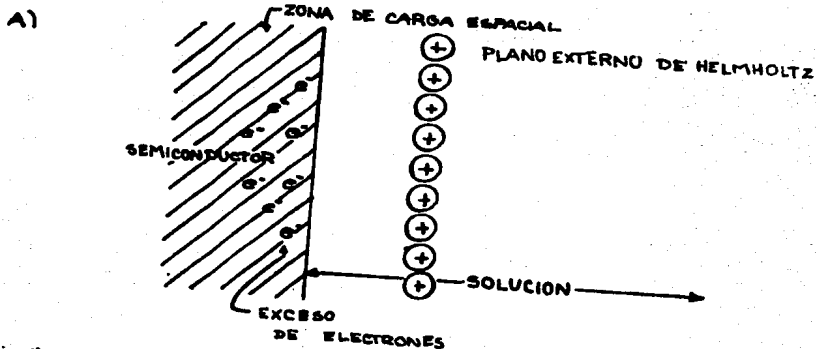
Como podemos observar hay una caída exponencial del potencial debido a la zona de carga espacial dentro del semiconductor (Fig 3.2).

Esta caída de potencial implica que hay un campo eléctrico dentro del semiconductor y que el exceso de densidad de carga lentamente cae a cero como si hubiera una nube electrónica análoga a la nube iónica adyacente a un electrodo en solución. Podemos observar fácilmente que el potencial debido a la atmósfera de los electrones y de los huecos se caracteriza por el parámetro:

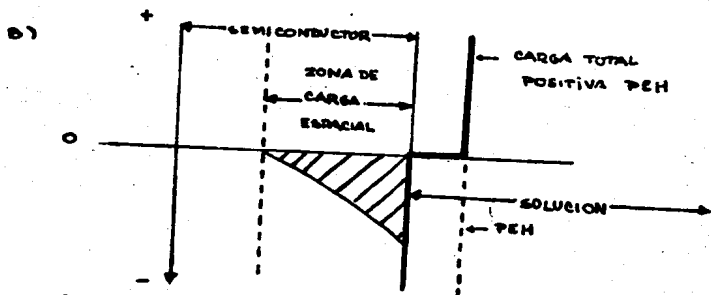
$$\mathcal{H} = \left( \frac{8\pi n^0 e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (14)$$

El término  $\mathcal{H}$  es la medida del espesor de la zona de carga espacial de Garret-Brattain dentro del semiconductor y

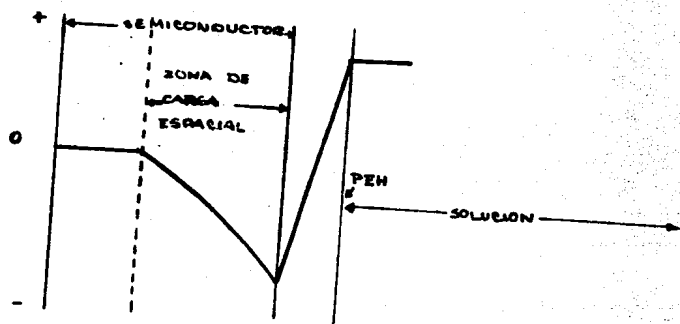
Fig. 3.2



A) ZONA DE CARGA ESPACIAL DENTRO DEL SEMICONDUCTOR



B) VARIACION EN LA DENSIDAD DE CARGA



C) VARIACION DEL POTENCIAL

disminuye conforme la concentración aumenta. Esta es una manera de describir a los metales, ya que por su alta concentración de portadores de carga la zona de carga espacial queda comprimida en la superficie.

Debido a la existencia de una capa en la solución hay una zona de carga espacial donde ocurre una caída de potencial dentro del semiconductor.

Cualquier electrón en esta zona interactuará con el campo incrementando o disminuyendo su energía comparado con su valor en ausencia del campo. La energía del electrón en ausencia del campo esta dada por las bandas de energía en la estructura del sólido.

Esto implica que la energía de las bandas cerca de la superficie de un semiconductor se encuentran perturbadas por la existencia de un campo eléctrico, por lo tanto las energías de los electrones en esta zona son resultado de la suma de la estructura de bandas y la debida a la desviación del potencial.

Entonces, cerca de la superficie hay un doblamiento de las bandas hacia arriba o hacia abajo dependiendo del signo de la población iónica del plano externo de Helmholtz.

A medida que el semiconductor entra en contacto con el electrolito, se forma una doble capa en el mismo que actúa en

forma semejante a un capacitor. El semiconductor también tiene una capacitancia asociada, pero de valor muy pequeño.

Los valores típicos de capacitancia para dobles capas oscilan en un intervalo de 10-100 F/cm<sup>2</sup> mientras que para semiconductores oscilan entre 0.001-1 F/cm<sup>2</sup> (13).

Estos capacitores se encuentran conectados en serie y su adición obedece a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (15)$$

La capacitancia más pequeña dirigirá la respuesta del sistema:

$$C_T = \frac{C_{sc} C_{dc}}{C_{sc} + C_{dc}}$$

$C_T$  tiende a  $C_{sc}$  si  $C_{dc} \gg C_{sc}$ .

Para una interfase ideal semiconductor-electrolito la mayor porción de caída de potencial ocurre en el lado del semiconductor y muy poco en el de la solución.

Por otra parte, existen dos fenómenos de superficie muy importantes asociados a las bandas y reciben el nombre de acumulación e inversión. Las bandas en el semiconductor se moverán cuando exista un cambio en el potencial aplicado.

Cada vez que el nivel de Fermi es movido fuera de la banda prohibida existe la posibilidad de que ocurra uno de estos fenómenos, lo cual dependerá del tipo de semiconductor y del bandgap. (fig 3.3)

La inversión se presenta en un semiconductor tipo p cuando el potencial se mueve hasta un valor más negativo que el de la banda de conducción. Dado que la red del semiconductor tipo p es deficiente en electrones, si el nivel de Fermi es negativo a la banda de conducción efectivamente se ha invertido la carga de los portadores que se encuentran en la superficie, añadiendo un exceso de electrones.

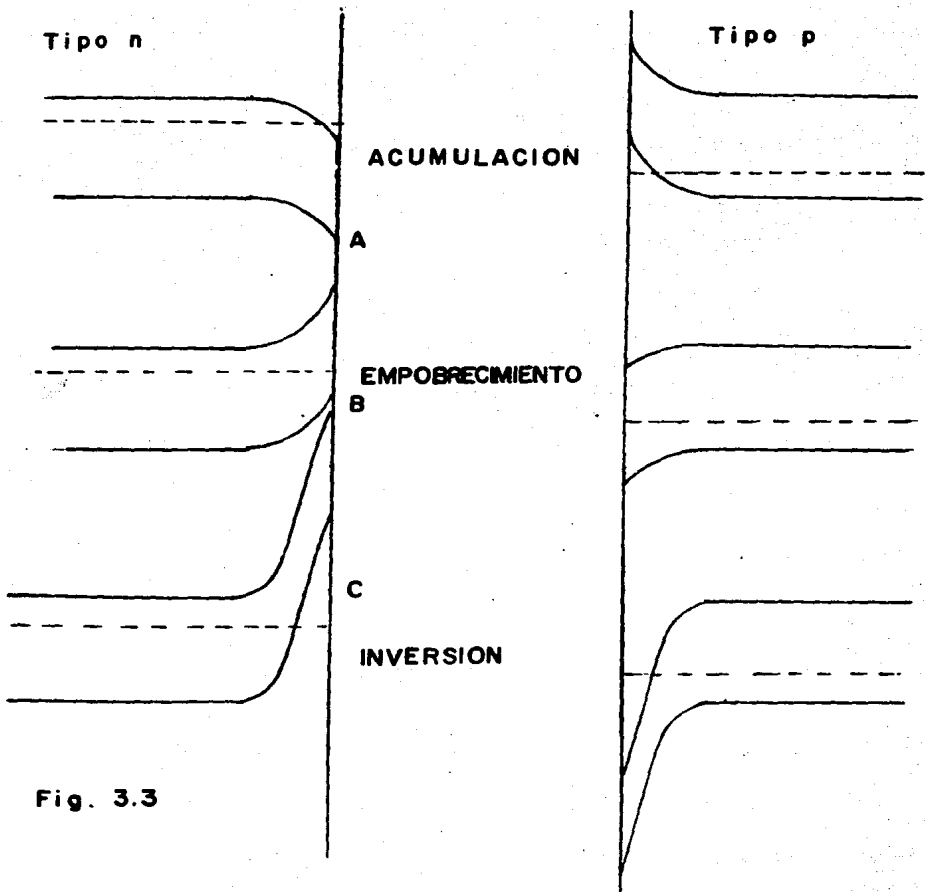
En un semiconductor tipo n se puede hacer una analogía para potenciales positivos a la banda de valencia, en la inversión los portadores minoritarios se vuelven mayoritarios. (fig 3.3-A)

La acumulación es el efecto contrario. Le aplicamos un potencial negativo, encontramos que su banda de conducción se encuentra bajo acumulación. La red ya tenía un exceso de electrones, se sobre satura de ellos.

Los semiconductores tipo p se encuentran bajo acumulación cuando está sujeto a un potencial más positivo que su banda de valencia.

El rasgo importante de estos fenómenos radica en que el semiconductor actuará como un metal debido a la alta densidad de portadores de carga en la superficie conforme el nivel se mueva hacia una de las bandas en la superficie del semiconductor (Fig 3.3-B).

Existe un tercer fenómeno llamado empobrecimiento, el cual ocurre cuando el nivel de Fermi no sale del bandgap y consiste en que los portadores minoritarios se acumulan en la zona de carga espacial mientras que los mayoritarios se dirigen hacia el interior del semiconductor (Fig 3.3-C). Este fenómeno es el que más se presenta y más comúnmente encontramos.



**Fig. 3.3**



## CELIDAS FOTOELECTROQUIMICAS

Son dispositivos que transforman la energía luminosa en energía química o eléctrica por medio de una reacción química. Se dividen en dos clases:

- 1.- CELIDAS FOTOELECTROQUIMICAS solo producen corriente eléctrica.
- 2.- CELIDAS FOTOELECTROSINTETICAS en las que se producen sustancias químicas.

### 1.- CELIDAS FOTOELECTROQUIMICAS

Encontramos dos clases de estas celdas, las fotogalvánicas y las fotovoltaicas.

Las celdas fotogalvánicas usan electrodos de metal y producen electricidad como resultado de la interacción de la luz con sustancias fotosensitivas en solución. La reacción fotoquímica en solución almacena energía por medio de una reacción redox con un cambio en la energía de Gibbs negativo y los electrodos metálicos son usados para extraer la energía almacenada en solución.

Dos pares redox A,B y Y,Z están presentes en la solución, en oscuridad hay una concentración muy baja de B, en iluminación, la radiación absorbida por A y la subsecuente

transferencia de un electrón de  $A^*$  a Z genera B. Este, fotogenerado reacciona con uno de los electrodos generando corriente. Se asume que las concentraciones de Y de Z son altas comparadas con A, por lo que no se ven alteradas significativamente de sus valores en obscuro.

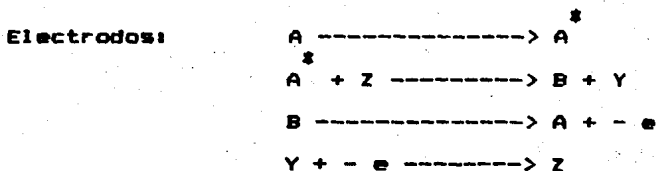


Fig 3.4

La mejor geometria para estas celdas consiste en dos electrodos paralelos separados por una capa delgada (aprox. 0.1 mm.) de solución de electrolito (14).

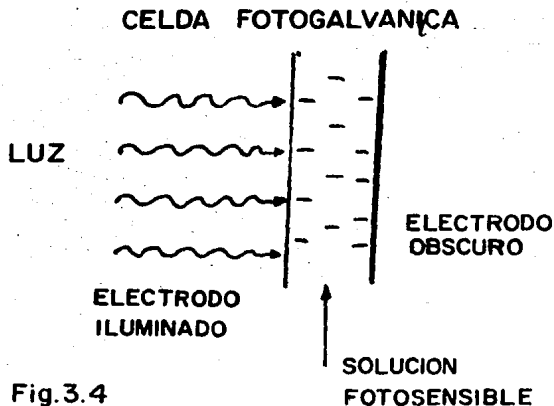


Fig.3.4

Las celdas fotovoltaicas de unión líquida (o celdas regenerativas), hacen uso de los electrodos semiconductores para producir corriente eléctrica, sin que se presente un cambio neto en el electrolito o en los electrodos. Estas celdas son el equivalente fotoelectroquímico de las celdas solares de estado sólido. Son las celdas solares más sencillas de construirse pues, consisten de un electrodo semiconductor y otro inerte, sumergidos en un electrolito redox apropiado, conectados en un circuito.

La electricidad se produce cuando los pares electrón-hueco, creados al iluminar el semiconductor se separan en la zona de carga espacial cerca de la interfase con el electrolito, los portadores mayoritarios se dirigen al interior del semiconductor y los minoritarios a la interfase. Los portadores minoritarios oxidan o reducen las especies en solución, mientras que los mayoritarios viajan a través del circuito para completar la reacción opuesta en el electrodo oscuro.

Una gran ventaja de la unión líquida del semiconductor en las celdas electroquímicas sobre la unión sólida de las celdas solares, es que se puede retener gran parte de la eficiencia de un monocristal, en un material policristalino.

Esto, se debe a que el líquido toma la forma exacta de la superficie irregular de los pequeños cristales. Esto es muy

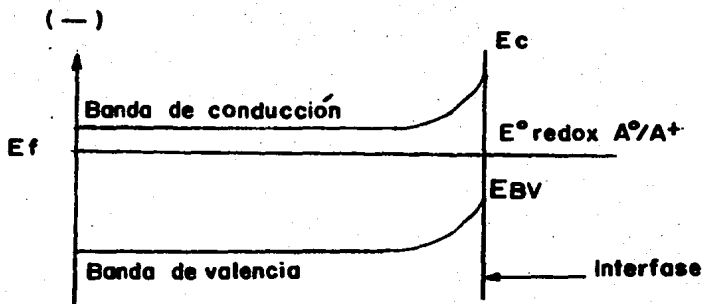
importante en lo referente a costos, pues el costo de producción de un film policristalino es mucho menor que el de producción de monocristales.

El problema que se ha presentado, no solo en estas celdas sino en cualquier electrodo semiconductor es la disolución fotoanódica de los semiconductores con un bandgap pequeño, pues los huecos fotogenerados en lugar de oxidar las especies en solución participan en reacciones de oxidación del mismo semiconductor. Este proceso de disolución del electrodo se llama fotocorrosión (Fig. 3.5)

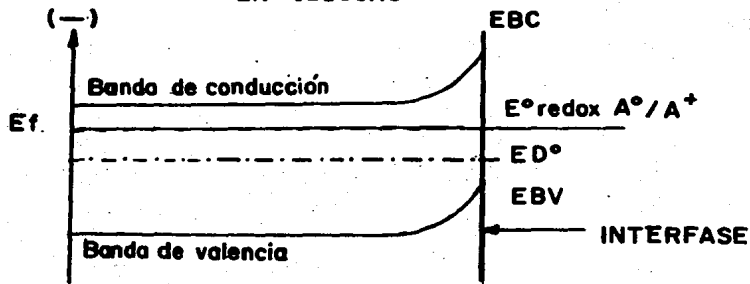
El potencial de disolución ( $E_D^0$ ) (Tabla 3.1) del semiconductor, juega un papel muy importante en la estabilidad termodinámica de los semiconductores tipo n, en las celdas electroquímicas, pues la selección del electrolito redox, en la solución de la celda, que compita por los huecos fotogenerados se limita a aquellos sistemas donde el producto no tenga el potencial para oxidar el semiconductor.

Un electrodo semiconductor sufre fotocorrosión cuando su potencial de disolución es más negativo que la energía de la banda de valencia ( $E_{VB}$ ) en la interfase. Esta disolución se puede aminorar mediante un componente del electrolito que compita por los huecos, el potencial redox de este par  $A^+/A$  debe ser más negativo que el de la banda de conducción y solo puede detener la fotocorrosión cuando también es más negativo que el potencial de disolución  $E_D^0$ .

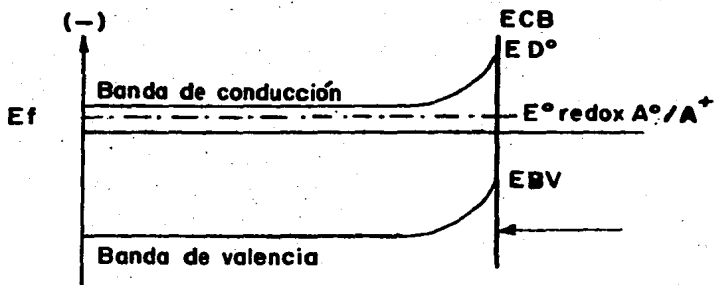
POTENCIAL VS. REFERENCIA



(+) SEMICONDUCTOR TIPO N EN EQUILIBRIO EN OSCURO



(+)  $E^\circ \text{redox}$  más negativo que  $E_D^\circ$  el electrodo no se disuelve.



(+)  $E^\circ \text{redox}$  más positivo que  $E_D$ , el electrodo sufre fotocorrosión.

Fig. 3.5

COMPUESTO	SEMIREACCION	E <sub>D</sub> V
TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + 1/2O_2 + 2e \rightleftharpoons TiO_2$	1.18
ZnO	$Zn + 1/2O_2 + 2e \rightleftharpoons ZnO$	0.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2Fe^{3+} + 3/2O_2 + 6e \rightleftharpoons Fe_2O_3$	1.00
WO <sub>3</sub>	$WO_3 + 4H^+ + 1/2O_2 + 2e \rightleftharpoons WO_3 + 2H_2O$	1.40
SnO <sub>2</sub>	$Sn^{4+} + O_2 + 4e \rightleftharpoons SnO_2$	1.11
CdS	$Cd^{2+} + S + 2e \rightleftharpoons CdS$	0.08

Tabla 3.1 ver Fig 3.5

Este fenómeno de la fotocorrosión, además de limitar los pares redox usados en un sistema determinado, ha obligado a hacer uso de semiconductores con bandgaps grandes (aprox 3 eV.) por lo que se desaprovecha gran parte de la radiación solar de longitud de onda mayor.

## 2.- CELDAS FOTOELECTROSINTETICAS

Las celdas fotoelectrosintéticas son dispositivos en los cuales un cambio químico ocurre en la interfase electrodo-electrolito cuando el electrodo semiconductor es iluminado. En estas celdas no se busca la producción de corriente eléctrica sino la obtención de nuevos productos en solución.

Si las reacciones químicas fotoinducidas en los electrodos de la celda, resultan en energía almacenada ( un cambio positivo en el  $\Delta G$ ) la celda recibe el nombre de celda de fotoelectrólisis, si el cambio en el  $\Delta G$  es negativo, las

celdas se llaman de fotocatalisis, pues la energia luminosa se usa para vencer la barrera energetica de la energia de activacion de una reaccion termodinamicamente favorable.

El hecho de que las celdas fotoelectrocataliticas no produzcan energia almacenada, no implica que no puedan llegar a tener uso practico, pues muchas reacciones que se llevan a escala industrial, ocupan energia para alcanzar la energia de activacion, como la reduccion de nitrógeno a amoniaco (16,17)

Si la celda fotosintetica requiere de energia electrica externa, además de luz para llevar a cabo las reacciones quimicas, recibe el nombre de celda de electrólisis fotoasistida.

Otra modalidad de estas celdas, es cuando los dos electrodos son semiconductores y en este caso recibe el nombre de celda p-n fotoelectrosintetica. La ventaja al usar dos semiconductores radica en que los fotovoltajes se suman, pues tanto la reaccion de oxidacion como la de reduccion son fotoinducidas.

Estudiando más detalladamente una celda fotoelectroquimica con un solo electrodo semiconductor, tenemos que la luz es capturada por el electrodo fotosensitivo, que puede ser un metal cubierto con una capa semiconductor, pastillas de semiconductor hechas a presión.

Estos sistemas, como ya se ha mencionado, convierten la luz en pares electrón-hueco, que deben ser transferidos rápidamente a un aceptor A o a un donador D, pues de lo contrario el par electrón-hueco se recombina.

A y D pueden ser las moléculas a reaccionar y A<sup>-</sup> y D<sup>+</sup> los productos oxidados y reducidos, aunque también pueden ser solo transportadores de carga a los receptores finales para producir los productos deseados. Si este fuera el caso se considerarían como catalizadores. (fig 3.6)

Para la oxidación de A :

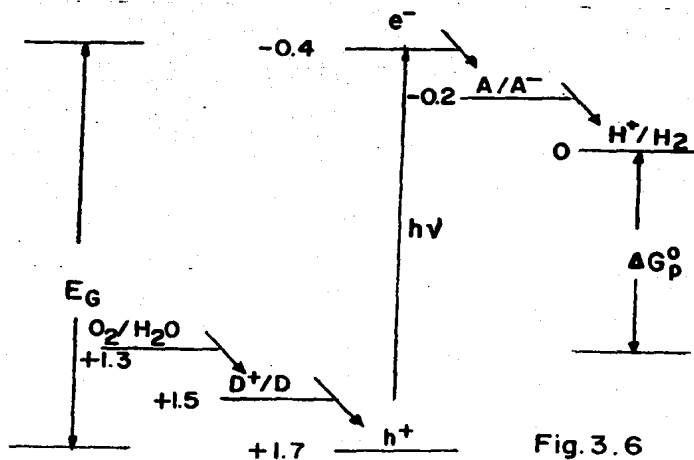
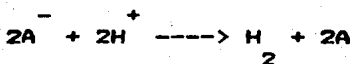
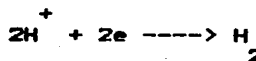
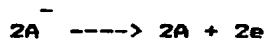
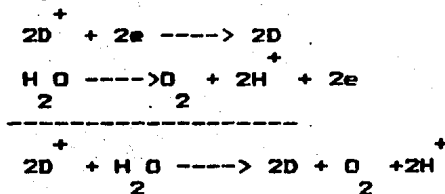


Fig. 3.6



y otro para la reducción de  $D^+$



La energía total de los productos  $G^0$  es menor que la energía del fotón capturado, que está dada por el bandgap del semiconductor ( $E_{bg}$ ), debido a los sobrepotenciales de las transferencias electrónicas, entonces si el  $G^0$  es aproximadamente de 1.3 eV. (cantidad que es representativa de muchas reacciones para formar combustibles (18) y cada transferencia electrónica genera un sobrepotencial de 0.2 eV., entonces el bandgap que debe tener el semiconductor, tiene que ser mayor de 2.1 eV.

En la figura 3.7, se muestran esquemáticamente unas celdas fotoelectroquímicas, con un solo electrodo semiconductor, (A) tipo n y (B) tipo p.

Fujishima y colaboradores reportaron una celda para la fotoelectrólisis del agua, la cual consiste de un ánodo monocristalino de  $TiO_2$  rutilo y un cátodo de platino.

La fotocelda trabaja bajo irradiación, con luz, el oxígeno evoluciona en el ánodo y el hidrógeno en el cátodo, la eficiencia cuántica aumenta cuando se incrementa la alcalinidad en la región del ánodo y la acidez en el cátodo.

También realizaron esta celda usando electrodos de  $\text{TiO}_2$  policristalinos, lo cual la hace más viable para su producción a gran escala. (Fig 3.8) (para mayor información remitirse a la referencia 19).

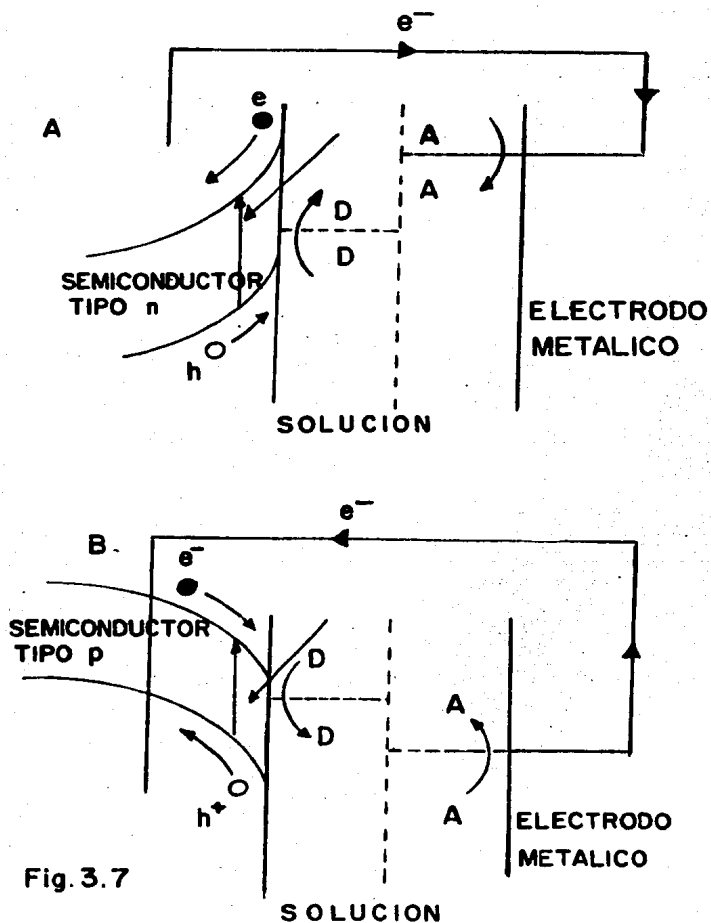
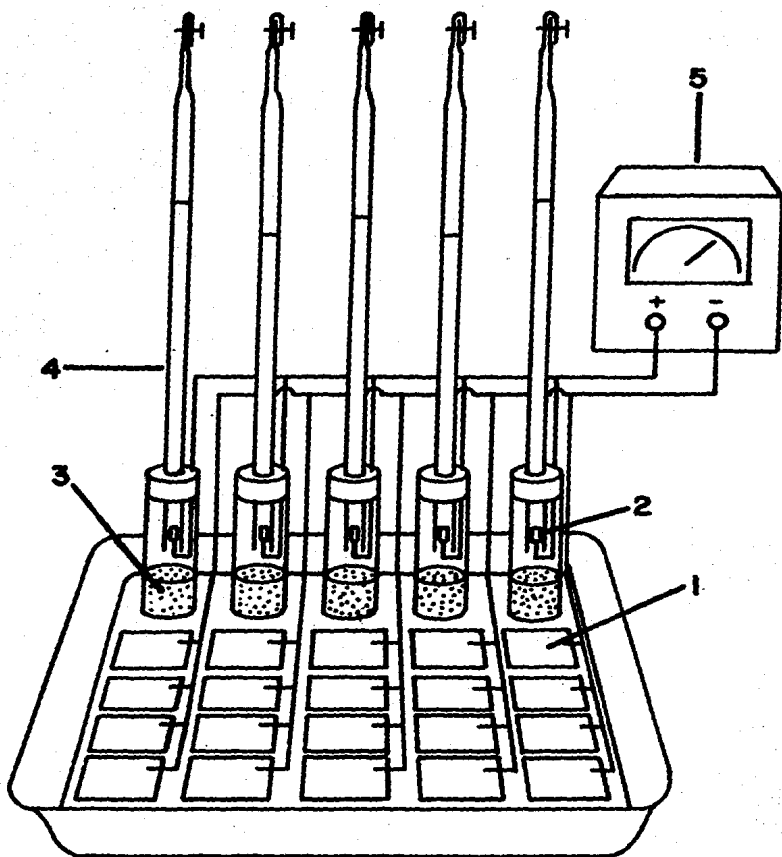


Fig. 3.7



**Fig. 3.8**

- 1. Anodos cubiertos con  $\text{TiO}_2$ .**
- 2. Catodos de platino.**
- 3. Puente salino de agar.**
- 4. Buretas de gas.**
- 5. Amperimetro.**

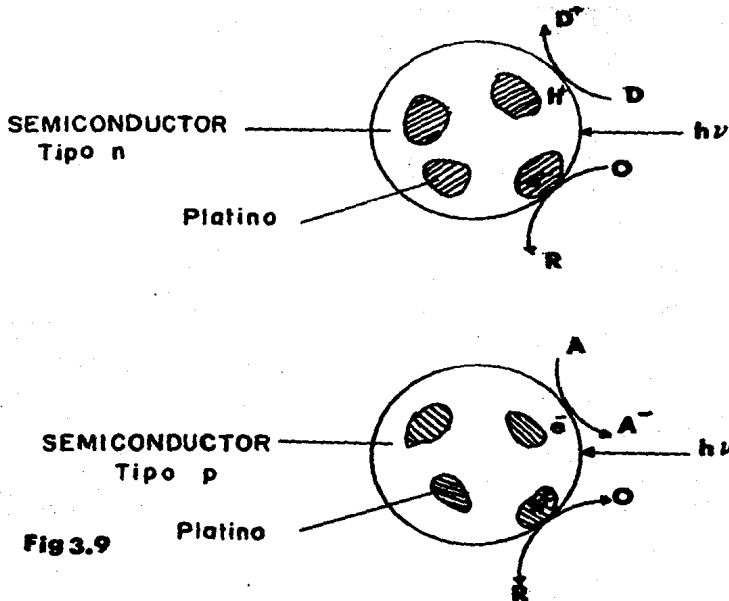
FOTOELECTROQUIMICAS QUE HACEN USO DE POLVOS  
SEMICONDUCTORES DISPERSOS

Los principios desarrollados a través del estudio de las celdas fotoelectroquímicas se pueden aplicar al diseño de sistemas en los que el semiconductor se encuentra disperso en la solución, es decir, no existen electrodos, cada partícula es un microelectrodo.

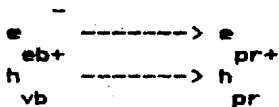
En una celda fotoelectroquímica con un electrodo semiconductor tipo n, la reducción de las especies oxidadas ocurre en el electrodo metálico, mientras que en los polvos, los procesos de oxidación y de reducción ocurren en la misma partícula. Por lo tanto se requiere de una sustancia que sea capaz de exhibir ambas habilidades, fotooxidar el sustrato reducido y reducir el oxidado.

Esto se ha obtenido juntando en una misma partícula un semiconductor tipo n y un metal, como platino. Los polvos de  $TiO_2$  platinizados han presentado una actividad fotocatalítica, cada grano de dióxido de titanio platinizado representa un par de electrodos, platino-semiconductor tipo n, cortocircuitados. (Fig 3.9)

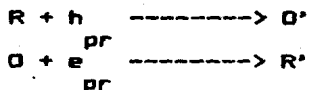
En una partícula el par electrón-hueco producido cerca de la superficie irradiada, forman, por lo menos transitoriamente sitios oxidados y reducidos en el semiconductor (portadores de carga).



Los electrones y los huecos que se encuentran en la banda de conducción o en la de valencia respectivamente, pasan a especies portadoras de carga que se forman del mismo semiconductor :

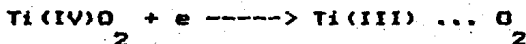


Estos portadores de carga pueden recombinarse o reaccionar con las especies en solución :

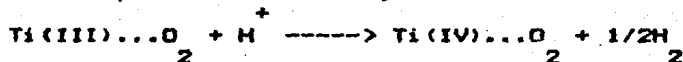


El proceso arriba mencionado tiende a restaurar el estado original del polvo semiconductor.

Estudios recientes (20) han revelado que el primer paso, en caso de reacciones con dióxido de titanio, es la formación de radicales hidroxilo, por la captura de un hueco. La naturaleza de los sitios reducidos es más incierta, sin embargo se han identificado especies de Ti(III) en soluciones con polvos de  $TiO_2$  irradiadas (21).



Reacciones subsecuentes de las formas oxidadas y reducidas conducen a los productos finales,



regenerandose el  $TiO_2$ .

Se proponen modelos electroquímicos para estos sistemas probablemente exista doblamiento de bandas en la interfase del polvo y la solución.

La mayor parte de la separación de carga ocurre en la superficie de la partícula semiconductor.

Uno de los problemas que se han presentado con los procesos fotoinducidos, debido a la proximidad de los electrodos en la partícula, es que la especie que acabamos de oxidar  $O'$ , se encuentra más disponible en las proximidades de la partícula, que la especie que en solución queremos reducir,  $O$ , por lo que puede presentarse la reducción de  $O'$  :



en vez de



También los polvos no platinizados, llevan a cabo reacciones fotoelectroquímicas.

Lo que nos indica que la reducción no necesita forzosamente que ocurrir en una partícula metalizada y se lleva a cabo (en muchos casos) simplemente por el fenómeno de separación de carga sobre la superficie del polvo semiconductor. Ejemplos sobre reacciones en fase dispersa sobre polvos platinizados y no platinizados aparecen en la Tabla 3.2.

REACCION	POLVO SEMICONDUCTOR	COMENTARIOS	REFERENCIA
$O \xrightarrow{2} H_2O$	ZnO		22
$RCO \xrightarrow{2} RH + CO_2$	Pt/TiO <sub>2</sub>	R=CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , ...	23
$M \xrightarrow{2} M^{+n}$	TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub>	M=Pt, Cd, Cu	24
$CN \xrightarrow{2} NCO$	TiO <sub>2</sub> , ZnO, CdS	Reducción O <sub>2</sub>	25
$CO \xrightarrow{2} CH_3OH, HCHO$	TiO <sub>2</sub> , CdS, SiC, GaP		26
$H_2O \xrightarrow{2} H_2 + O_2$	Pt/TiO <sub>2</sub> , Pt/SrTiO <sub>3</sub>		27
$O \xrightarrow{2} O_2$	CdS		28

Tabla 3.2

A pesar de que los polvos son mucho más simples de usar, la ventaja de la distancia que separa los sitios de oxidación y reducción se pierde en este tipo de celdas ya que no es posible separar los materiales oxidados de los reducidos, sin embargo, la distancia entre estos sitios en las partículas sigue siendo grande comparada a la de las reacciones fotoquímicas en solución.

El uso de polvos semiconductores en lugar de electrodos añade flexibilidad al número de materiales que podemos utilizar, cuando no se necesita un alto grado de conductividad y así se evitan los problemas de fabricación y disminución de costos.

El arreglo de la celda fotoelectroquímica ha adquirido ventaja y simplicidad al no usar electrodos.



## DISEÑO DE CELDAS FOTOELECTROSINTÉTICAS

El diseño de una celda fotoelectrosintética (una celda fotoelectroquímica en donde se convierta la energía luminosa a energía química), se basa en las propiedades del semiconductor y del electrolito.

Es importante tomar en cuenta los siguientes factores :

### 1.- BANDA PROHIBIDA DEL SEMICONDUCTOR

Para aprovechar la fracción más amplia posible del espectro solar, el bandgap del semiconductor debe ser lo menor posible. Se obtiene máxima eficiencia para la luz solar con bandgaps entre 1.1 y 1.3 eV. aunque arriba de 2 eV. han dado buenas eficiencias (18).

### 2.- LIMITES DE LAS BANDAS

Los valores de  $E_c$  y  $E_v$  deben ser compatibles con los potenciales de las semirreacciones (A/A<sup>-</sup> y D<sup>+</sup>/D), para que los electrones pasen a un estado de menor energía, y la reacción se realice.

De esta manera si los potenciales de reducción se encuentran por debajo de la banda de conducción los electrones que ahí se encuentran al reducir a las otras especies pasan a un estado de menor energía y la reacción se lleva a cabo. Análogamente si el potencial de la especie a oxidarse está por arriba de la banda de valencia, la oxidación ocurre termodinamicamente hablando, pues los huecos tienden a

viajar en sentido contrario a los electrones.

### 3.-ESTABILIDAD

En este punto, nos referiremos a la estabilidad del semiconductor en solución. El problema se presenta, como ya hemos dicho, en los semiconductores tipo n que sufren fotocorrosión, debida a que los huecos fotogenerados, oxidan al mismo semiconductor. Para detener este problema se deben usar pares redox con potencial más negativo al potencial de disolución del electrodo.

Se han investigado métodos para detener la fotocorrosión, como son, cambiar el disolvente a uno no acuoso, o tratar la superficie del semiconductor con un recubrimiento con polímeros, por ejemplo, silicón. Estos filmes protegen al semiconductor porque remueven los huecos rápidamente y crean una superficie más hidrofóbica.

Con respecto a los semiconductores tipo p, aunque pueden ser reducidos debido a los electrones fotogenerados, en general tienden a ser más estables en medio acuoso que los tipo n y su reducción se puede suprimir también utilizando un medio no acuoso.

### 4.- NIVEL DE DOPADO

El nivel de dopado es importante ya que controla el grueso de la zona de carga espacial y la resistencia del interior del material semiconductor.

## 5.- CRISTALINIDAD

Desde el punto de vista de los costos, los electrodos policristalinos, son los que pueden producir celdas fotosintéticas baratas, debido a su bajo precio.

## 6.- PAR REDOX

Los pares redox deben satisfacer ciertos requerimientos. Ambas formas, deben ser estables y muy solubles en el disolvente usado para prevenir que el transporte de masa controle la conversión.

La transferencia heterogénea de electrones debe ser rápida y los potenciales redox apropiados para conducir a la reacción final deseada además de la estabilidad del semiconductor.

Deben ser baratos y ninguna de sus formas absorber luz de energía mayor de E .

g

## FUENTES LUMINOSAS

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

La energía está relacionada con la longitud de onda así pues, podemos calcular arriba de que longitud de onda necesitarán los semiconductores usados mediante la siguiente expresión :

$$E = h\nu \qquad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

y, conociendo el bandgap  $E_g$ .

$$E_g = \frac{h c}{\lambda}$$

despejando  $\lambda$  y sustituyendo la energía por el valor del bandgap tenemos :

$$\lambda = \frac{h c}{E_g} \qquad h = 6.61 \times 10^{-27} \text{ erg seg} \qquad c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/seg}$$

Semiconductor	$E_g$ (eV.)	$E_g$ (erg)	$\lambda$ necesaria (Å)
WO <sub>3</sub>	2.8	4.48x10	4426.33
GaP	2.3	3.68x10	5388.58
CdS	2.4	3.84x10	5164.06
TiO <sub>2</sub>	3.0	4.80x10	4131.25
SiC	3.0	4.80x10	4131.25
ZnO	3.2	5.12x10	3873.04

Las fuentes luminosas las podemos clasificar de varias formas:

a) Según la forma en la que producen luz.

- b) Según la intensidad de luz producida.
- c) Según el espectro de longitudes de onda que emiten.

Estos últimos dos puntos son muy importantes en el diseño de un sistema fotoelectroquímico.

#### a) DEBIDO A LA FORMA EN QUE SE PRODUCE LA LUZ

Dentro de esta clasificación tenemos tres tipos de lámparas:

##### 1.- LAMPARAS INCANDESCENTES

Emiten radiación debido a la vibración térmica de sus moléculas. La emisión es un espectro continuo cuya distribución espectral y energía total depende de la temperatura absoluta y de la emisividad de la superficie.

Entre estas tenemos:

- Los focos normales de bulbos.
- Las fuentes infrarrojas.
- Las lámparas de cuarzo halógeno.

##### 2.-FUENTES GASEOSAS DE DESCARGA

En estas fuentes pasa una corriente eléctrica a través de un gas, la energía es absorbida por las moléculas del gas y reemitida en forma de radiación. Entre ellas encontramos:

- Las lámparas de mercurio de descarga de alta intensidad.
- Las lámparas de sodio de alta presión.
- Las lámparas fluorescentes.
- Las lámparas de neón.

### 3.-LAMPARAS DE ARCO

Estas son lámparas de arco de Xenón o de mercurio que operan a presiones muy altas, son fuentes que producen una luz muy brillante y concentrada.

Tienen dos electrodos que se encuentran muy cerca el uno del otro y están rodeados de gas, ya sea xenón o mercurio o una mezcla de ambos.

Para que enciendan estas lámparas requieren de un voltaje muy alto para ionizar el gas. Se establece entonces un arco que es mantenido por un flujo de corriente directa de bajo voltaje.

La alta presión y su correspondiente alta densidad molecular conllevan a la disposición de grandes cantidades de energía en un espacio reducido, y se produce una fuente luminosa extremadamente pequeña e intensa.

Al usar estas lámparas hay que tomar en cuenta ciertas precauciones debido a los riesgos que estas suponen:

**EXPLOSION:** las lámparas operan a presiones muy altas y por tanto pueden causar una explosión, es por ello que deben operar bajo una cubierta protectora. Cuando se enfrían tienen una presión interna mayor que la atmosférica por lo que para su transporte es necesario usar lentes de protección y guantes.

**EMISION ULTRAVIOLETA:** la longitud de onda de las emisiones ultravioleta (uv) de la lámpara es peligrosa y puede causar quemaduras en la piel y ceguera si se mira directamente a ella.

Se recomienda usar lentes protectores que absorban las radiaciones uv y ropa apropiada cuando se trabaje cerca de una de estas lámparas.

**PRODUCCION DE OZONO:** la producción de ozono se debe a la radiación abajo de 200 nm. Las lámparas de arco de bajo voltaje, hasta 500 W. deben usarse en laboratorios o cuartos muy bien ventilados, mientras que las de mayor wataje deben colocarse fuera del laboratorio (29).

**b) SEGUN LA INTENSIDAD DE LA LUZ PRODUCIDA**

Dentro de esta clasificación tenemos varias fuentes de iluminación como se indica en la siguiente tabla :

Ejemplo	Intensidad (einstein/s-cm <sup>2</sup> )
lamp. cuarzo	menos de $2 \times 10^{-10}$
lamp. de arco de Hg. de baja presión	$2 \times 10^{-10}$ $-1 \times 10^{-9}$
lamp. de arco de Hg o de Xe de alta presión	mayor de $1 \times 10^{-9}$
Luz solar	mayor de $1 \times 10^{-9}$

Tabla 3.4 (30)

c) SEGUN EL ESPECTRO DE LONGITUDES DE ONDA QUE EMITEN Y EN ORDEN CONFORME LA MENOR LONGITUD DE ONDA QUE ALCANZAN TENEMOS

	menor $\lambda$ emitida
Fuentes de luz infrarroja	hasta 2000 nm.
Lámparas de cuarzo-halógeno	450-500 nm.
Luz solar	290 nm.
Lámparas de arco de Xe y de Hg	250-280 nm. (29)

Los espectros son representados en la figura 3.10.

#### LUZ SOLAR

Aún cuando sea necesario usar filtros para obtener luz monocromática, la luz solar (en un día brillante de verano), excede cualquier cosa que se pueda obtener razonablemente en el laboratorio. Sin embargo, el intervalo de longitud de onda es algo limitado, aún a mediados de verano, la luz solar raras veces se extiende por debajo de 2900 amstrongs, y el calor absorbido por el sistema (debido a los rayos infrarrojos) puede producir efectos indeseables en la celda.

Cabe hacer notar que lo más aproximado a la luz solar, es producido por las lámparas de arco de Xe.



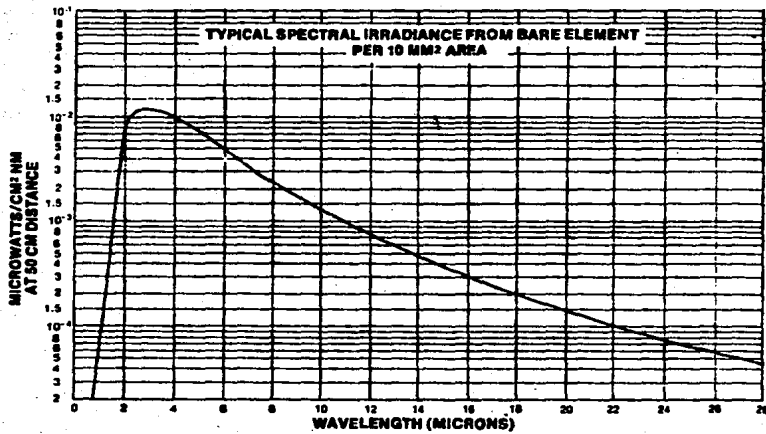
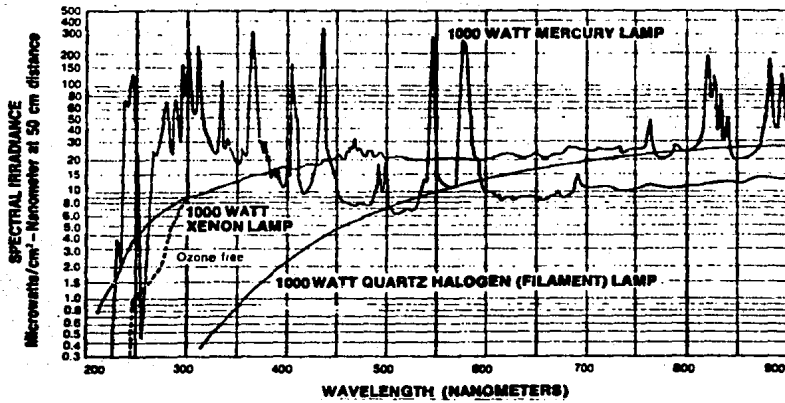


Fig 3.10

## MATERIALES DE LOS RECIPIENTES

Los recipientes deben estar hechos de materiales que transmiten la longitud de onda de nuestro interés, o por lo menos tener ventanas de materiales que la transmitan.

Material	Grueso (mm)	Longitud de onda ( $\text{\AA}$ )
vidrio óptico	2	3500
acrilico	1.5	3200
cuarzo	1	1850 aprox.
fluorita	1	1350 aprox.
fluoruro de litio	1	1100 aprox.

Tabla 3.6

## TEMPERATURA

Según la fuente luminosa que se escoja, puede elevarse mucho la temperatura, por lo que hay que tomar en cuenta factores del sistema para elegir correctamente una fuente luminosa y los filtros necesarios; la naturaleza de la reacción, endotérmica o exotérmica; la solubilidad de los productos y de los reactivos; las reacciones secundarias indeseables que puedan ocurrir entre los productos, reactivos y sustancias en el sistema debido al aumento de la temperatura. Y, por supuesto, la refrigeración necesaria y adecuada a la celda.

REFERENCIAS

- (1) Leningher, A. L. Bioquímica Edicio Omega, España (1978)  
pag 606
- (2) Bard, A.J. Science, 207, 4427, Pag 139 (1980)
- (3) Spitler, M.T. J. Chem. Ed. 60, 4, pag 330 (1983)
- (4) Becquerel E,C,R, Acad. Sci., Paris, 2,561 (1839).
- (5) Brattain, W>H> and Garrett C.G., Bell System Tech J.,  
34,129 (1955).
- (6) Dewald J.F., Bell System Tech J., 39, 615 (1960).
- (7) Boddy P.J., Electrochem Soc., 115, 199 (1968).
- (8) Turner D.R., J. Electrochem Soc., 109, 561 (1962).
- (9) Turner D.R., J. Electrochem Soc., 103, 252 (1956).
- (10) Gerischer H., J. Electro Anal Chem., 58, 263 (1975).
- (11) Fujishima A & Honda K., Nature, 238, 37 (1972).
- (12) Turner, J.A., J. Chem. Ed. 60, 4, pag 327 (1983)
- (13) Turner, J. A. Ibid pag 328
- (14) Albery A. & Archer M.D., Nature, 270, 339 (1977).
- (15) Bard A.J. & Wroton M.S., J. Electro. Chem. Soc., 124,  
1780 (1977).
- (16) Schrauzer G.N. & Guth T.D., J. of Am. Chem. Soc.,  
99, 22 pag 7189 (1977).
- (17) Dickson C.R. & Nozik A., J. of Am. Chem. Soc., 100, 8007  
(1978).
- (18) Bard A.J., J. Phys. Chem., 86, 172-77 (1982).
- (19) Fujishima A, Kohayawa K & Honda K., J. Electrochem.  
Soc., 122, 1487-89 (1976).
- (20) Bard A.J., & Jaeger C.P., J. Phys. Chem., 83, 3146(1979)

- (21) Munuera G. et al, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 76, 1535 (1980).
- (22) Freund T. & Gomez W.P., Catal. Rev., 3, 1 (1969).
- (23) Kraeutler B. & Bard A.J., J. Am. Chem. Soc., 100, 2239 (1978).
- (24) Kraeutler B. & Bard A.J., *ibid*, 4317 (1978).
- (25) Frank S.N. & Bard A.J., J. Phys. Chem., 81, 1484 (1977).
- (26) Halmann M., Nature, 275, 115 (1978).
- (27) Wrighton et al, J. Am. Chem. Soc., 98, 2774 (1976).
- (28) Harbour J.R. & Hair M.L., J. Phys. Chem., 81, 1971 (1977).
- (29) Catalog of optical systems and components. Oriel Corp. U.S.A. 1979.
- (30) Borrell P. "Photochemistry a Primer", Edward & Arnold Publishers Ltd., Great Britain, 1973, pag. 22.

**CAPITULO IV**

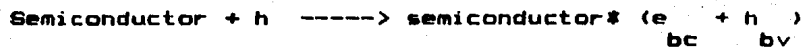
**OBJETIVOS**

**MATERIALES Y**

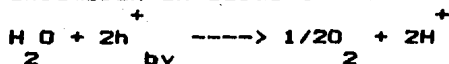
**EQUIPOS**

## JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

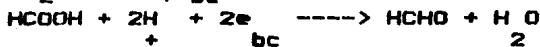
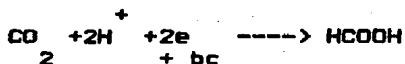
En el polvo semiconductor bajo la acción de la luz ocurre la separación del par electrón-hueco,



la oxidación en solución es:



y las reducciones son:



Se reportan como productos principales de esta reacción el formaldehído y el metanol (1).

Con base en estas reacciones y a lo encontrado en la literatura, proponemos los siguientes objetivos:

1.- Realizar la reducción del  $\text{CO}_2$  usando energía luminosa en un sistema semiconductor disperso. Para lo cual se realizaron 10 electrosíntesis con diferentes electrodos y 20 fotosíntesis con dos lámparas y tres semiconductores.

2.- Adecuar los materiales, reactivos y equipos reportados en la literatura a los recursos con que se contaban.

3.- Sentar las bases para estudios posteriores de este tipo dentro de la facultad de Química de la U.N.A.M.

(1) Fujishima A. and Honda K., Nature, 277, 637-8 (1979)

## CAPITULO IV

### REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS USADOS

A continuación mencionaremos las principales características de los reactivos, materiales y equipos usados, así como sus especificaciones y propiedades.

#### Reactivos:

##### 1.- Dióxido de carbono

Debido a que no contábamos con un tanque de  $\text{CO}_2$ , utilizamos como fuente hielo seco, de la compañía Liquid Carbonic.

El  $\text{CO}_2$  es un gas incoloro, inodoro e incombustible de peso molecular 44.01, que sublima a presión atmosférica.

Es muy importante la solubilidad de este gas en agua, ya que solo reaccionará el que se encuentre en solución.

#### Solubilidad en agua :

mg  $\text{CO}_2$ /100 ml  $\text{H}_2\text{O}$   
(1 atm)

Temperatura  
( $^{\circ}\text{C}$ )

171

0

88

20



## 2.- SULFURO DE CADMIO

El sulfuro de cadmio utilizado fue de la compañía Aldrich Chemical Co. de una pureza del 98.8 %.

Son cristales muy pequeños amarillos o anaranjados, cúbicos o hexagonales de peso molecular de 144.47. Su solubilidad en agua es 0.13 mg/100 g de agua a 18 grados C. Es ligeramente soluble en soluciones de ácidos minerales diluidas y calientes con evolución de H S.

2

Presenta un bandgap de 2.4 eV. y la longitud de onda incidente debe ser 5164.06 amstrongs para excitar electrones a la banda de conducción.

## 3.- DIOXIDO DE TITANIO

Este semiconductor provenia de la compañía J. T. Baker y tenia una pureza del 99.21 % con las siguientes impurezas reportadas:

As	0.00005 %
Fe	0.015 %
Pb	0.024 %
Zn	0.001 %

Es un polvo blanco de peso molecular de 79.9. Se encuentra como mineral en tres formas aleotrópicas: rutilo

(tetragonal); anatase (tetragonal) y brookita (ortorrómbica), de las cuales las dos primeras presentan propiedades semiconductoras, siendo el rutilo más activo que el anatase para la mayoría de las reacciones.

Es insoluble en agua, ácido clorhídrico diluido, ácido nítrico diluido y sulfúrico también diluido. Soluble en ácido sulfúrico concentrado y caliente y en HF.

Tiene un bandgap de 3.0 eV. por lo que la longitud de onda necesaria para que pueda ocurrir la separación del par electrón-hueco es 4131.26 amstrongs.

#### 4.- CARBURO DE SILICIO

En virtud de que en México no se pudo localizar un proveedor de SiC que ofreciera un reactivo analíticamente puro, recurrimos al carburo de silicio que se utiliza en la industria para el pulido de lentes. El cual es surtido por la compañía Abrasivos Nacionales de México S. A.

El SiC es un polvo que presenta una coloración de verde a negro-azuloso, iridicente, en forma de cristales agudos. Es muy duro por lo que se usa como abrasivo. Solo es soluble en álcalis fundidos.

Su bandgap es de 3 eV. y la longitud de onda de la luz que necesita para que funcione como semiconductor es de 4131.25 amstrongs.

### 5.- OTROS.

El ácido sulfúrico y demás reactivos usados tanto para la fotoelectrosíntesis como para las fotoelectrosíntesis y los análisis fueron grado reactivo analítico.

El agua utilizada en todos los casos, fue destilada en el propio laboratorio con el objeto de tenerla lo más puro posible. En su primera destilación se trató con permanganato de potasio y sosa con el fin de eliminar la materia orgánica.

### EQUIPO

#### 1.- PARA LAS ELECTROSÍNTESIS :

- a) una celda de vidrio poroso.
- b) ánodos de cobre y plomo.
- c) cátodos de cobre, platino y TiO<sub>2</sub>.
- d) una fuente de poder Philips PE 1540 DC power supply 40 V.  
3 A.

#### 2.- PARA LAS FOTOELECTROSÍNTESIS :

- a) una celda de acrílico debido a que deja pasar longitudes de onda menores que el vidrio.

b) se hicieron pruebas con dos tipos de lámparas :

- de Cuarzo-halógeno Hi Lite de 500 W.

- de Xenón Oriel GMBH modelo 6137 de 150 W.

Los análisis se realizaron por vía espectrofotométrica utilizando el siguiente equipo:

a) espectrofotocolorímetro Spectronic 20 Bausch and Lomb.

b) el resto del material fue con el que se contaba en el laboratorio (223 posgrado), tales como : matraces, pipetas, kitsatos, etc.

# **CAPITULO V**

## **DESARROLLO**

## **EXPERIMENTAL**

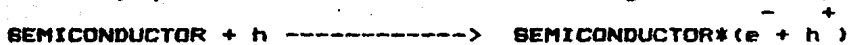
## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### I.- CALCULOS PREVIOS :

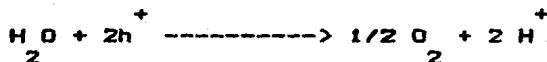
#### a) CALCULOS DE $\Delta G$

Como se mencionó con anterioridad la reacción que llevamos a cabo fue la fotorreducción del dióxido de carbono en medio ácido haciendo uso de polvos semiconductores dispersos en solución.

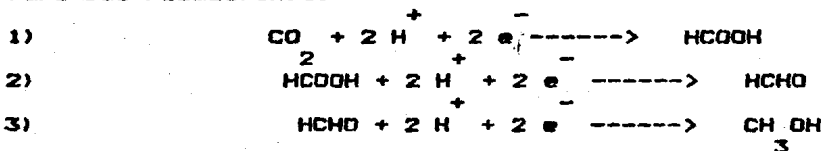
Los productos esperados eran: ácido fórmico, formaldehído y metanol, que se obtienen mediante las siguientes reacciones:



Para la oxidación tenemos:



Para las reducciones:



A continuación determinamos si se esperaba una fotosíntesis o una fotocatalisis. Para ello fue necesario el cálculo del cambio en la energía libre de Gibbs. También calculamos si las reacciones son exotérmicas o endotérmicas mediante el cambio de entalpía en cada una de las reacciones.

Para calcular los  $\Delta G^\circ$  y los  $\Delta H^\circ$  usamos las ecuaciones siguientes:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacc}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{f}} \text{ productos} - \sum \Delta H^\circ_{\text{f}} \text{ reactivos}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reacc}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{f}} \text{ productos} - \sum \Delta G^\circ_{\text{f}} \text{ reactivos}$$

Los datos de G y H de formación de los productos y de los reactivos, para poder realizar estos cálculos se encuentran en la tabla 5.1

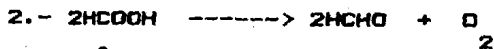
	$\Delta H^\circ_{\text{f}}$ Kcal/mol	$\Delta G^\circ_{\text{f}}$ Kcal/mol
CHOOH	-101.51	-86.38
HCHO	-35.9	-31.02
CH OH 3	-57.13	-39.87
CO 2	-98.9	-92.26
H O 2	-68.315	-56.687
O 2	0.0	0.0

Tabla 5.1 (1)



$$\Delta H^\circ = 65.705 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 62.567 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = 65.61 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 55.63 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = 47.085 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 47.837 \text{ Kcal/mol}$$

Según lo calculado anteriormente las reacciones realizadas son endotérmicas (absorben energía) y no son espontáneas por lo que se lleva a cabo una fotosíntesis.

Ahora procederemos a calcular las entalpías a la temperatura de 60 grados centígrados.

Para ello, es necesario conocer los calores específicos de las especies involucradas en las reacciones :

Compuesto	Cp.
HCOOH	$0.51 + 3.75 \times 10^{-9} T$
HCHO	$0.22 + 2.35 \times 10^{-3} T$
CH <sub>3</sub> OH	$0.53 + 2.35 \times 10^{-3} T$
H <sub>2</sub> O	$7.30 + 2.46 \times 10^{-3} T$
CO <sub>2</sub>	$10.57 + 2.1 \times 10^{-3} T$
O <sub>2</sub>	$7.16 + 1.0 \times 10^{-3} T$

Datos obtenidos de "Introduction to chemical engineering thermodynamics", Smith J. M., Van Ness H.C. Mc Graw-Hill.

La secuencia de cálculo seguida para estas determinaciones se enlistan a continuación :



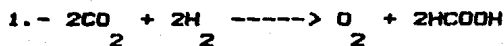
$$\Delta H = \Delta H^{\circ} + (n \cdot C_{pdT})_{\text{prod}} - (n \cdot C_{pdT})_{\text{react}}$$

$$\Delta H = \Delta H^{\circ} + C_{pdT} = H + [a + (b)T]dT$$

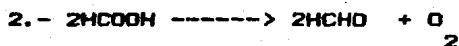
$$\Delta H = \Delta H^{\circ} + a(T-298) + b/2[T^2 - 298^2]$$

Recordando que  $T = 60$  grados C = 333 grados K.

Utilizando la misma numeración de reacciones.



$$\Delta H = 64.7 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H = 65.89 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = 46.81 \text{ kcal/mol.}$$

Podemos observar que la variación en el  $\Delta H$  es mínima con respecto a la obtenida con los valores estandar por lo que los primeros calculos son representativos del sistema.

CALCULOS DE LOS POTENCIALES DE LOS PARES REDOX

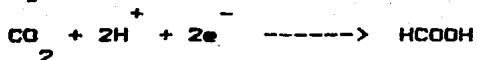
A partir de los potenciales reportados para estas reacciones (2) a pH 5, calculamos los potenciales para estos pares a pH 0 haciendo uso de la ecuación:

$$E = E^{\circ} + 0.06 \text{ pH}$$

que proviene de la ecuación de Nerst

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Si tenemos la siguiente reacción



la ecuación de Nerst queda:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{H}^{+}]^2 [\text{CO}]}{[\text{HCOOH}]}$$

en el equilibrio  $[\text{CO}] = [\text{HCOOH}]$

$$\text{entonces } E = E^{\circ} + 0.03 \log [\text{H}^{+}]^2$$

$$\text{por lo que } E = E^{\circ} - 0.06 \text{ pH}$$

$$\text{y } E^{\circ} = E + 0.06 \text{ pH}$$

Los potenciales reportados y los calculados se encuentran en la tabla 5.2

pH	5	0
CO / HCOOH	0.46	0.138
CO / HCHO	0.36	0.108
CO / CH OH	0.24	0.072

Tabla 5.2

La posición de los pares redox con respecto a las bandas de conducción y de valencia están representadas en la fig 5.1. Como podemos observar el carburo de silicio es el que tiene la banda de conducción mas negativa a los potenciales de reducción del dióxido de carbono y en teoría debe presentar mayor rendimiento del producto mas reducido.

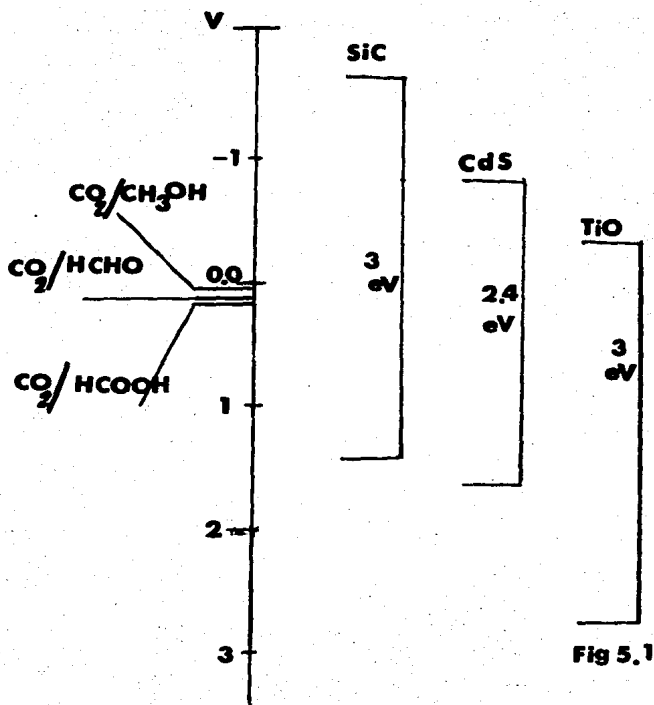


Fig 5.1

## II.- ELECTROSINTESIS

Para la realización de esta parte, se tomaron en consideración tres variables, las cuales fueron, material de los electrodos, temperatura y tiempo.

En cuanto a la primera variable, para el cátodo se usaron tres materiales, cobre, platino o dióxido de titanio, el ánodo a su vez consistió de cobre o de plomo.

La temperatura se mantuvo a la ambiente (25 grados C.) y a 60 grados C. Aunque se sabe que el dióxido de carbono es menos soluble a mayores temperaturas, se encontró reportado (3) que también la reacción se lleva a cabo más fácilmente.

La tercera variable, el tiempo, se manejo en siete y quince horas.

En cuanto al electrolito, en todos los casos a excepción de uno, trabajamos en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M., para poder realizar el estudio comparativo entre estas electrosíntesis y las fotoelectrosíntesis, las cuales se llevaron a cabo en este medio trabajando según la referencia (2).

El potencial que se aplicó fue de 1.5 volts. En virtud de que se fijó el potencial, la intensidad de corriente no fue una variable controlable y, debido a esto, la cantidad de

corriente que pasa a través de la solución no es la misma para un tiempo determinado, variando únicamente por causa de la resistencia que presente el sistema (electrodos, solución, etc).

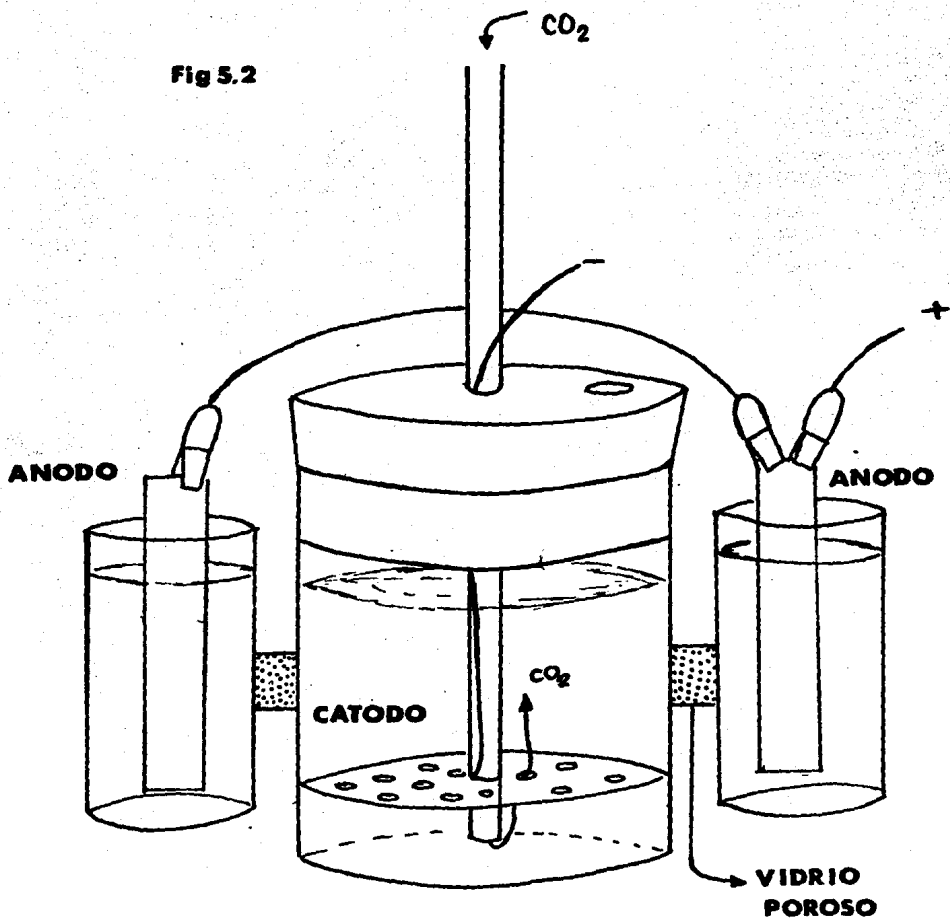
La celda utilizada en las electrosíntesis, se puede observar en la figura 5.2, consistiendo de un compartimiento central con una capacidad de 80 ml. y dos laterales de 40 ml. cada uno. Entre el compartimiento central y cada uno de los laterales, se encontraba una separación de vidrio poroso.

La zona de reducción se localizó en la zona central de la celda, la cual se cubrió con un tapón que presentaba dos orificios. El primero permitía el paso de un tubo por el cual se burbujeaba el  $\text{CO}_2$ , y así mismo el paso de la conexión para el cátodo; el otro orificio, permitía la salida del gas que no había reaccionado, ni se había disuelto en la solución.

En estas pruebas, se manejaron dos temperaturas, 25 y 60 grados C. Las cuales se midieron por medio de un termómetro colocado en uno de los compartimientos que albergaron la zona anódica. La temperatura se controló por medio de un baño María.

El tubo por el cual se burbujeaba el reactivo, estaba conectado a un kitazato, el cual contenía hielo seco. El gasto de gas que se alimentó fue de aproximadamente 90 ml/min. el cual es muy pequeño en comparación a lo alimentado

Fig 5.2



en experimentos reportados en la literatura (3), además de que la presión de trabajo que se cita es de alrededor de 50 atm.

En los recipientes laterales se llevó a cabo la oxidación, y simplemente encontramos los ánodos sumergidos en el electrolito.

En esta zona, los ánodos se disolverán en la solución debido al exceso de cargas positivas sobre el electrodo. Se evita su posible reducción en el cátodo con la separación de vidrio poroso que existe entre la zona anódica y la catódica.

Involucrando la reacción a realizar, encontramos que si bien en el cátodo ocurre la reacción de reducción del  $\text{CO}_2$  que se encuentra presente en la solución, también es posible que ocurra la evolución de hidrógeno debido al medio ácido en que trabajamos. Lo que produce una disminución en la eficiencia.

La forma de los cátodos se presentó como un factor muy importante a considerar, ya que uno de los reactivos, el  $\text{CO}_2$  se encuentra en fase gaseosa, la geometría del electrodo debía favorecer un gran tiempo de contacto entre éste y el dióxido de carbono de tal suerte que se lograra la mayor conversión posible. El diseño del cátodo de cobre, basándonos en la consideración anterior consistió en una placa circular de 4 cm de diámetro. En su centro presentaba una perforación que permitía el paso del tubo que alimentaba el dióxido de carbono. En el resto de la superficie, se le

practicaron perforaciones de menor diámetro para permitir el escape del CO<sub>2</sub> excedente. Con este diseño se consiguió que al salir el reactivo gaseoso del tubo alimentador, se distribuyera uniformemente en la placa de cobre deteniéndose en ella antes de escapar por las perforaciones. Por último se conectó esta placa con la fuente de poder mediante un alambre de cobre.

El cátodo de TiO<sub>2</sub> consistió en un monocristal unido a un alambre de cobre mediante una conexión de oro y estos metales fueron aislados con silicón dentro de un tubo de vidrio para evitar que pudieran tomar parte en la reacción actuando como cátodos.

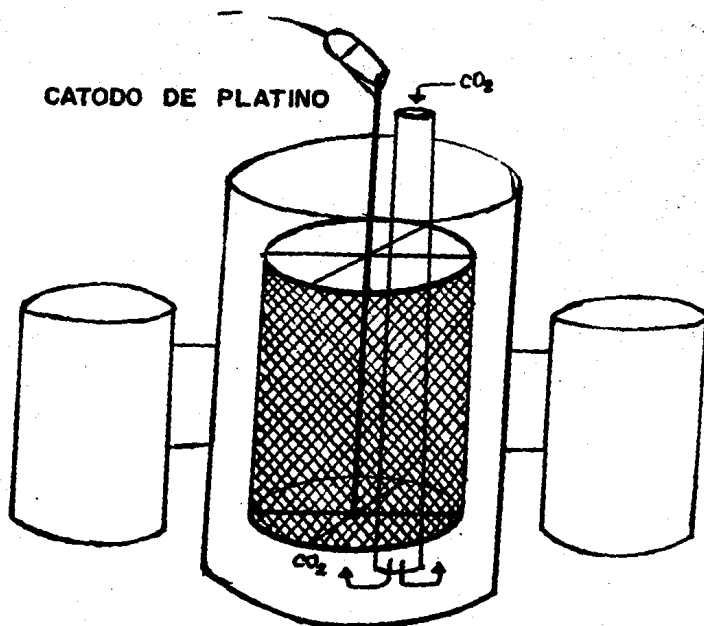
El otro cátodo como ya mencionamos fue el platino, el cual por razones obvias no se diseñó en el laboratorio, consistía en una malla cilíndrica conectada a una varilla delgada del mismo metal. Por en medio del cilindro se hizo pasar el tubo que alimentaba CO<sub>2</sub> (Fig. 5.3)

En total se realizaron diez electrosíntesis, las condiciones de operación se reportaron en la tabla 5.3

Elect	Cátodo	Anodo	Tiempo horas	Temp °C	Inten. mA
E1	Cu	Cu	11	25	126
E2	Cu	Cu	7	25	2.43
E3	Cu	Cu	15	25	6.51
E4	Cu	Cu	7	25	113
E5	Cu	Pb	7	60	120
E6	Cu	Pb	7	25	56
E7	Cu	Cu	7	60	57
E8	Pt	Cu	7	25	81
E9	Pt	Cu	7	60	83
E10	TiO <sub>2</sub>	Cu	15	25	---
			101		

Tabla 5.3





CELDA CON ELECTRODO DE PLATINO PARA ELECTROSINTESIS

Fig 5.3

### III FOTOELECTROSINTESIS

#### 1.- DISEÑO DE LA CELDA

La celda se construyó con un material alternativo al cuarzo, el cual es el más indicado debido a que permite el paso de luz de menor longitud de onda, sin embargo, su costo es sumamente elevado y no se contó con los recursos para adquirir una celda de este material. En sustitución se escogió el acrílico, que aunque no es tan eficiente, pues solo es transparente hasta 3200 Å, es mejor que el vidrio.

La celda consistió en un recipiente de 10 x 10 x 2 cm. Su diseño se basó en la idea de tener la mayor superficie posible expuesta a la radiación luminosa. Se le adaptó un sistema en la parte posterior de iguales dimensiones con un flujo de agua fría que entraba por un orificio en la parte inferior y salía por uno colocado en parte superior de la otra cara lateral (Fig 5.4). Este sistema de refrigeración se utilizó cuando la fuente luminosa emitía en el infrarrojo, ya que esta radiación calienta la solución hasta una temperatura de 85 C, causando gran evaporación y disminución en la solubilidad del CO<sub>2</sub>.

2

En su parte superior la celda se encuentra sellada por medio de una placa de acrílico, que presenta 3 orificios. Uno tiene como finalidad dar cabida a un termómetro, el del centro permite el paso del tubo que alimenta bióxido de carbono y el tercero permite que el CO<sub>2</sub> no solubilizado escape de la celda al exterior.

2

Con el fin de obtener una mejor distribución del reactivo gaseoso, se colocó un burbujeador en el fondo de la celda, que consistió en un tubo de plástico en forma horizontal, cerrado por ambos extremos, con pequeños orificios en su superficie y en su parte central conectado tubo alimentador de CO<sub>2</sub>. Este a su vez se encontraba conectado al kitazato que contenía el hielo seco. Un esquema del aparato completo ya montado se encuentra en la figura 5.4.

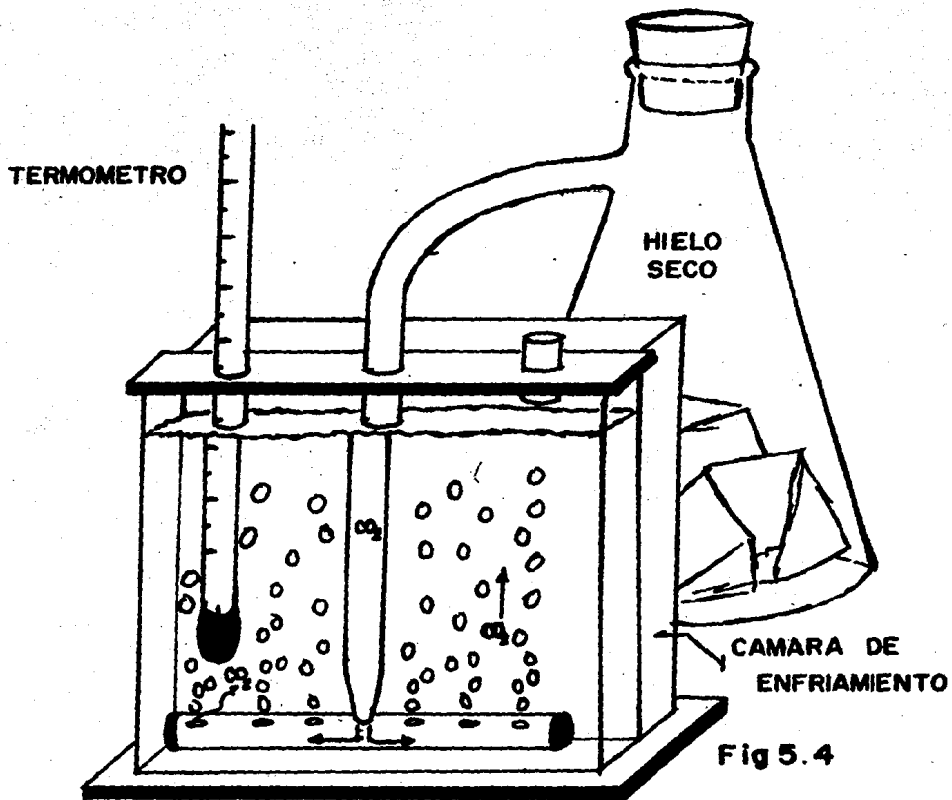


Fig 5.4

CELDA DE ACRILICO PARA LAS FOTOELECTROSINTESIS

## 2.- PRUEBAS

En cada prueba se alimentó a la celda con dos gramos del semiconductor a utilizar ( $\text{CdS}$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiC}$ ) en partículas pequeñas, que por acción del burbujeo del  $\text{CO}_2$  se mantienen en suspensión. Se colocaron 100 ml del electrolito en cada prueba.

Al sistema se le realizaron varias pruebas que se pueden agrupar en tres conjuntos de acuerdo a la iluminación utilizada:

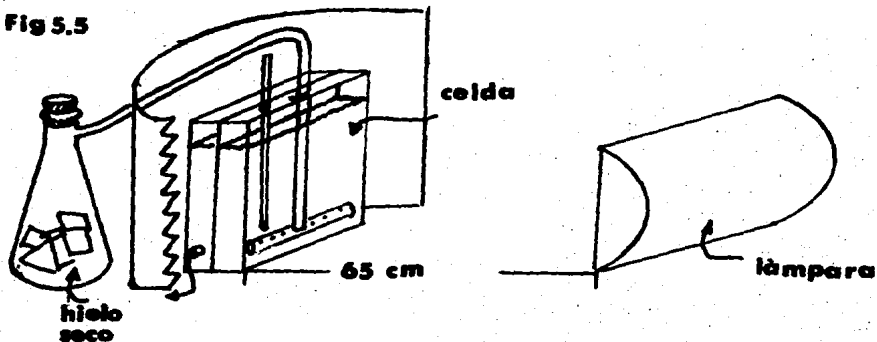
- En oscuro con el fin de tener un parámetro contra el cual confrontar los resultados obtenidos con iluminación.
- Utilizando la lámpara de cuarzo-halógeno.
- Utilizando la lámpara de xenón

En las pruebas en oscuro el montaje fue igual al descrito anteriormente, pero no utilizamos la celda sino simplemente un matraz Erlenmeyer forrado de plástico negro y colocado en un sitio oscuro de tal manera que la iluminación que pudiera recibir el semiconductor fuera lo menor posible. La temperatura para estas pruebas se controló por medio de un baño María.

En el caso de la lámpara de cuarzo-halógeno, el montaje de la celda es igual al ya mencionado y se colocó a una distancia de 65 cm de la fuente luminosa. Debido a que su haz es difuso se colocó papel aluminio en la parte posterior y a los lados

de la celda con el fin de aprovechar mayor parte de la energía luminosa posible. (Fig 5.5)

Fig 5.5



Con la lámpara de xenón la cual produce un haz luminoso muy concentrado, emitiendo tanto en el visible como en el ultravioleta, hay que tomar ciertas precauciones como nunca mirar directamente al haz de luz y trabajar con lentes apropiados. Además es importante colocar la lámpara en un lugar ventilado debido a que produce ozono es por ello que se colocó en el lugar más ventilado posible y el sistema se cubrió de tal forma que no existiera la posibilidad de un accidente por mirar la luz de la lámpara.

La celda se montó de igual forma y se colocó a unos 40 cm de distancia. Las condiciones de operación se muestran en la tabla 5.4

Las condiciones de operación fueron:

Fotoelec.	Iluminación	Semicond. 2 gr	Tiempo horas	Temp. °C
01	---			
02	---	CdS	7	
03	---	CdS	15	25
04	---	CdS	7	25
		CdS	15	60
05	---			60
06	---	TiO2	7	
07	---	TiO2	15	25
08	---	TiO2	7	25
		TiO2	15	60
09	---			60
010	---	SiC	7	
011	---	SiC	15	25
012	---	SiC	7	25
		SiC	15	60
				60
Q13	Cuarzo-H			
Q13'	Cuarzo-H	CdS	7	
Q14	Cuarzo-H	CdS	15	36-38
Q14'	Cuarzo-H	CdS	7	36-38
		CdS	15	36-38
				36-38
Q15	Cuarzo-H			
Q16	Cuarzo-H	TiO2 a	7	
Q17	Cuarzo-H	TiO2 a	15	36-38
Q18	Cuarzo-H	TiO2 m	7	36-38
Q19	Cuarzo-H	TiO2 m	15	36-38
Q20	Cuarzo-H	TiO2 r	7	36-38
		TiO2 r	15	36-38
Q21	Cuarzo-H			
Q22	Cuarzo-H	SiC	7	36-38
		SiC	15	36-38
				36-38
X23	Xenón			
X23'	Xenón	CdS	7	
X24	Xenón	CdS	7	28-30
X24'	Xenón	CdS	15	28-30
		CdS	15	28-30
				28-30
X25	Xenón			
X26	Xenón	TiO2 a	15	
X26'	Xenón	TiO2 m	15	28-30
X27	Xenón	TiO2 m	15	28-30
		TiO2 r	15	28-30
X28	Xenón			
X29	Xenón	SiC	7	28-30
		SiC	15	28-30
				28-30

En todos los casos se utilizaron 100 ml de ác. sulfúrico 0.5 M.

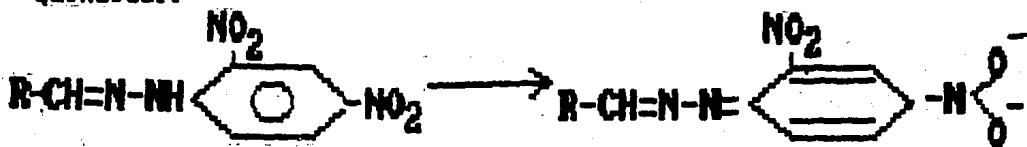
TABLA 5.7.

#### IV METODOS DE ANALISIS DE PRODUCTOS

Los productos reportados para esta reacción son el ácido fórmico, el formaldehído y el metanol. Dado que la concentración más significativa que se encontró reportada (2) fue la del formaldehído, nos avocamos a la determinación de ésta. Sin embargo hubiera sido de interés conocer la concentración de los otros dos productos, pero ya que no fue posible establecer una técnica adecuada de análisis, no se logró su cuantificación.

Para la determinación del formaldehído se utilizó una técnica colorimétrica de determinación de trazas de compuestos que contengan grupos carbonilo. (3)

La adición de 2,4 dinitrofenilhidrazina a un compuestos que contenga grupos carbonilo, da lugar a la formación de una 2,4 dinitrofenilhidrazona quien en medio muy básico produce un color rojo intenso debido a la formación de un ión resonante quinoidal.



Dicha coloración es susceptible de ser determinada colorimétricamente, siendo su rango más confiable de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  M. y cualitativamente podemos detectar concentraciones tan bajas como  $5 \times 10^{-7}$  M.

El primer paso para lograr esta determinación consiste en la construcción de una curva patrón de formaldehído. En la práctica se hicieron dos curvas patrón una  $10^{-3}$  y otra  $10^{-4}$  que fueron preparadas a partir de soluciones más concentradas cuya concentración de formaldehído se determinó por el método del ASTM D-2194 (1981). Estas curvas se encuentran en la tablas 5.5 y 5.6. Como blanco y disolvente se usó el ácido sulfúrico ya que en este medio se trabajó. Una vez obtenidas las diferentes soluciones se leyeron a 480 nm. Tomando los valores de absorbancia se graficaron contra las concentraciones correspondientes.

TUBO	HCHO $10^{-2}$ ml	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M ml	2,4 DNPH ml	NaOH 4M ml	Conc. x $10^3$ ml
1	---	1	1	2	0
2	0.1	0.9	1	2	1
3	0.2	0.8	1	2	2
4	0.3	0.7	1	2	3
5	0.4	0.6	1	2	4
6	0.5	0.5	1	2	5
7	0.7	0.3	1	2	7

Tabla 5.5



TUBO	HCHO $10^{-3}$ ml	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M ml	2,4 DNFH ml	NaOH 4M ml	Conc. x $10^4$ ml
1	---	1.0	1	2	0
2	0.2	0.8	1	2	2
3	0.4	0.6	1	2	4
4	0.6	0.4	1	2	6
5	0.8	0.2	1	2	8
6	1.0	---	1	2	10

Tabla 5.6

#### PROCEDIMIENTO

Se toman 1 ml de la muestra a determinar, se le agrega 1ml de 2,4 dinitrofenilhidrazina, se calienta a baño María por espacio de 5 minutos se enfría a chorro de agua y se le agregan dos ml de NaOH 4M. Se lee a 480nm y este valor de absorbancia se interpola en la curva patrón  $10^{-4}$  M.

En caso de que la muestra sobrepase la escala de absorbancia se diluye en agua destilada 1 a 4 y se lee su absorbancia en la curva patrón  $10^{-3}$  M. Si la absorbancia es muy pequeña el resultado se obtendrá cualitativamente de la curva patrón  $10^{-4}$  M.

## REFERENCIAS

- (1) Lange's Handbook, Twelfth Edition, Mc Graw Hill, New York 1985.
- (2) Fujishima, A. and Honda, K. Nature 238, pag 37 (1972)
- (3) P.G. Russel et al J. Electro. Chem. Soc. 124, 9, pag 1329-38 (1979)

**CAPITULO VI**

**RESULTADOS**

**Y**

**DISCUSION**

## RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los experimentos realizados según los procedimientos descritos en el capítulo V. En la Tabla 6.1 se reportan las dos curvas patrón de formaldehído  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M.

Curva patrón de formaldehído  $10^{-4}$

TUBO	Conc. x $10^{-4}$	A
1	0	0
2	2	0.15
3	4	0.27
4	6	0.43
5	8	0.62
6	10	0.79
7	12	0.95

Ver grafica 6.1

Curva patrón de formaldehído  $10^{-3}$

TUBO	Conc. x $10^{-3}$	A
1	0	0
2	1	0.13
3	2	0.23
4	3	0.35
5	4	0.48
6	5	0.67
7	7	0.84

Ver grafica 6.2

Tabla 6.1

Haciendo uso de estas curvas patrón según el método analítico antes descrito para la cuantificación del grupo carbonilo, se calcularon las concentraciones de formaldehído en nuestras electrosíntesis. (Tabla 6.2 y 6.3)

Conociendo la cantidad de carga  $Q$ , que ha pasado por el sistema, es posible calcular el rendimiento teórico de la celda. Con este, y haciendo uso del rendimiento real calculado a partir de la información obtenida de la curva patrón, calculamos la eficiencia de la celda para la producción de formaldehído. (Tabla 6.4)

Fig. 6.1

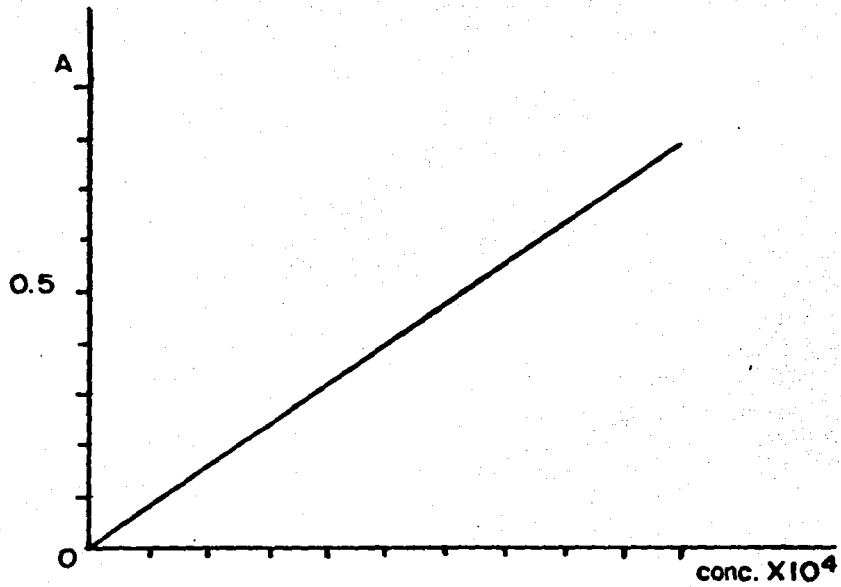
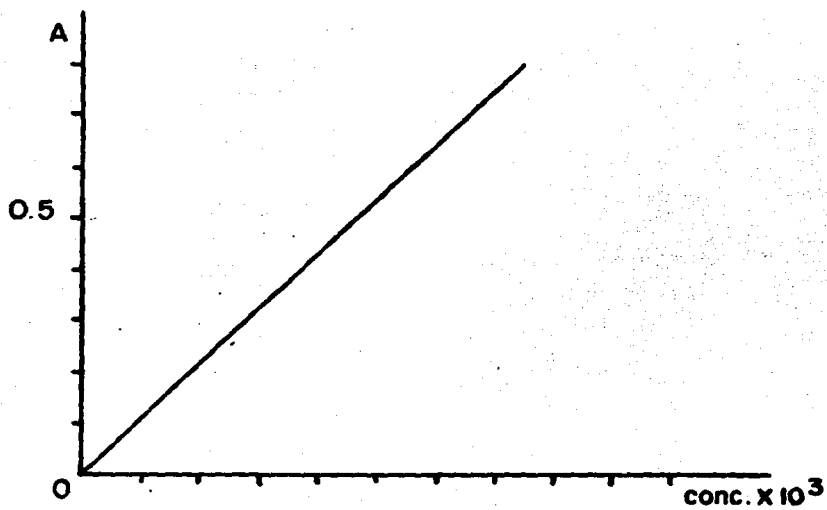


Fig. 6.2



Elect	Catodo	Anodo	Tiempo horas	Temp °C	Inten. mA	A	Conc molar
E1	Cu	Cu	11	25	126	---	---
E2	Cu	Cu	7	25	2.43	0.03	$6.61 \times 10^{-5}$
E3	Cu	Cu	15	25	6.51	0.33	$4.39 \times 10^{-4}$
E4	Cu	Cu	7	25	113	0.17*	$1.41 \times 10^{-3}$
E5	Cu	Cu	7	60	120	0.85*	$6.87 \times 10^{-3}$
E6	Cu	Pb	7	25	56	0.86	$1.10 \times 10^{-3}$
E7	Cu	Pb	7	60	57	0.47*	$3.82 \times 10^{-3}$
E8	Pt	Cu	7	25	81	0.12	$1.78 \times 10^{-4}$
E9	Pt	Cu	7	60	83	0.53	$6.89 \times 10^{-4}$
E10	T102	Cu	15	25	---	---	---

Tabla 6.2

Elect	Catodo	Anodo	Tiempo horas	Temp °C	Corriente Coulombs	Rend E moles	Rend T moles	% Eficiencia
E1	Cu	Cu	11	25	126	---	$1.32 \times 10^{-2}$	---
E2	Cu	Cu	7	25	2.43	$6.61 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-3}$	0.451%
E3	Cu	Cu	15	25	6.51	$4.39 \times 10^{-4}$	$9.11 \times 10^{-3}$	0.481%
E4	Cu	Cu	7	25	113	$1.41 \times 10^{-3}$	$7.34 \times 10^{-3}$	1.82%
E5	Cu	Cu	7	60	120	$6.87 \times 10^{-4}$	$7.83 \times 10^{-3}$	8.77%
E6	Cu	Pb	7	25	56	$1.10 \times 10^{-4}$	$3.85 \times 10^{-3}$	2.85%
E7	Cu	Pb	7	60	57	$3.82 \times 10^{-4}$	$3.72 \times 10^{-3}$	10.27%
E8	Pt	Cu	7	25	81	$1.78 \times 10^{-5}$	$5.29 \times 10^{-3}$	0.336%
E9	Pt	Cu	7	60	83	$6.89 \times 10^{-5}$	$5.42 \times 10^{-3}$	1.27%
E10	T102	Cu	15	25	---	---	---	---

Tabla 6.3

Elec = Electrosíntesis

A = Absorbancia

Rend E = rendimiento experimental

Rend T = rendimiento teórico

$$Q = \frac{A}{s} \quad \text{rendimiento} \quad = \frac{Q}{nF}$$

teórico en moles

donde: A = corriente en mA  
 s = tiempo en seg  
 n = número de equivalentes  
 F = número de Faraday

Como podemos observar las eficiencias son bajas, aunque no hay que olvidar que la reacción tiene otros dos productos que no pudieron ser cuantificados. Aunado a esto, se presentó el problema de la evolución de hidrógeno el cual se manifestó por la formación de pequeñas burbujas sobre la superficie del electrodo y reduciendo la eficiencia. Este fenómeno se agravó en el electrodo de platino y por esta razón su eficiencia es todavía menor que para los otros electrodos.

De la tabla 6.3 se muestra que a pesar de la mayor resistencia al paso de la corriente, que presentó el plomo, la eficiencia fue mejor en comparación a los otros sistemas.

Resulta evidente que al aumentar la temperatura la velocidad de la reacción aumenta, dando mejores rendimientos a pesar de que la cantidad de CO solubilizado sea mucho menor.

2

Es apreciable el cambio de la concentración debida al tiempo para unas mismas condiciones de operación.

Como sabemos el CO se reduce a ión formiato en medio

2

alcalino con buenos rendimientos y en soluciones muy saturadas (ver capítulo I), y el ión formiato en medio ácido a bajas densidades de corriente se reduce a formaldehído, por lo que es explicable la formación de formaldehído en este medio. Las bajas eficiencias se explican por que el medio básico es mejor para la primera reducción que debe ocurrir:  $CO_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow HCOOH$  y nosotros estamos trabajando en medio ácido por lo tanto es poca la cantidad de dióxido de carbono que se reduce a ácido fórmico y es poca la cantidad de éste que se encuentra disponible para su reducción a formaldehído.

Los resultados obtenidos en las fotoelectrosíntesis se encuentran enlistados en la tabla 6.4. Como se puede apreciar la reacción en oscuro no procede, resulta evidente que ni el tiempo (7 y 15 hr), ni la temperatura (25 y 60 C) son variables que puedan alterar el sistema, ya que permanece sin cambios en ausencia de luz esto nos permite estudiar el efecto de la energía lumínica como variable dentro del sistema.

Las fotosíntesis Q13 a Q14 fueron realizadas con la lámpara de cuarzo halógeno, si recordamos que la menor longitud de onda que emite esta lámpara está en el rango de 450-500 nm, teóricamente el único semiconductor que puede presentar respuesta a luz de esta longitud de onda es el sulfuro de cadmio, debido a que por el tamaño de su bandgap (2.4 eV)



Las condiciones de operación fueron:

Fotoelec.	Iluminación	Semicond. 2 gr	Tiempo horas	Temp. °C	A	Conc. Molar
01	----	CdS	7	25	0.0	0.0
02	----	CdS	15	25	0.0	0.0
03	----	CdS	7	60	0.0	0.0
04	----	CdS	15	60	0.0	0.0
05	----	TiO2	7	25	0.0	0.0
06	----	TiO2	15	25	0.0	0.0
07	----	TiO2	7	60	0.0	0.0
08	----	TiO2	15	60	0.0	0.0
09	----	SiC	7	25	0.0	0.0
010	----	SiC	15	25	0.0	0.0
011	----	SiC	7	60	0.0	0.0
012	----	SiC	15	60	0.0	0.0
Q13	Cuarzo-H	CdS	7	36-38	0.13	$1.91 \times 10^{-4}$
Q13'	Cuarzo-H	CdS	15	36-38	0.14	$2.03 \times 10^{-4}$
Q14	Cuarzo-H	CdS	7	36-38	0.24	$3.28 \times 10^{-4}$
Q14'	Cuarzo-H	CdS	15	36-38	0.22	$3.02 \times 10^{-4}$
Q15	Cuarzo-H	TiO2 a	7	36-38	0.0	0.0
Q16	Cuarzo-H	TiO2 a	15	36-38	0.0	0.0
Q17	Cuarzo-H	TiO2 m	7	36-38	0.0	0.0
Q18	Cuarzo-H	TiO2 m	15	36-38	0.0	0.0
Q19	Cuarzo-H	TiO2 r	7	36-38	0.0	0.0
Q20	Cuarzo-H	TiO2 r	15	36-38	0.0	0.0
Q21	Cuarzo-H	SiC	7	36-38	0.0	0.0
Q22	Cuarzo-H	SiC	15	36-38	0.0	0.0
X23	Xenón	CdS	7	28-30	0.17	$2.41 \times 10^{-4}$
X23'	Xenón	CdS	7	28-30	0.15	$2.26 \times 10^{-4}$
X24	Xenón	CdS	15	28-30	0.30	$4.02 \times 10^{-4}$
X24'	Xenón	CdS	15	28-30	0.32	$4.27 \times 10^{-4}$
X25	Xenón	TiO2 a	15	28-30	0.0	0.0
X26	Xenón	TiO2 m	15	28-30	0.051	$9.2 \times 10^{-6}$
X26'	Xenón	TiO2 m	15	28-30	0.045	$8.5 \times 10^{-6}$
X27	Xenón	TiO2 r	15	28-30	0.0	0.0
X28	Xenón	SiC	7	28-30	0.0	0.0
X29	Xenón	SiC	15	28-30	0.0	0.0

En todos los casos se utilizaron 100 ml de ác. sulfúrico 0.5 M.

TABLA 6.4

necesita energía luminosa de longitud de onda menor a 516.4 nm, en comparación a los otros semiconductores que presentan un bandgap de 3 eV y necesitan luz de longitud de onda menor de 413.12 nm lo cual no es alcanzado por la lámpara.

Si nos remitimos a los resultados experimentales (tabla 6.4) observamos que esto es precisamente lo que ocurre y solamente el sulfuro de cadmio presentó una concentración de formaldehído detectable. En este caso tanto Q13 como Q14 ocurrieron a la misma temperatura ya que la lámpara emite parte de su espectro en el infrarrojo calentando la solución, esto ocasionó una gran evaporación y fue necesario hacer uso de la cámara de refrigeración. Debido a la gran evaporación no fue posible operar el sistema a otras temperaturas. Sin embargo la variable tiempo se utilizó en 7 y 15 horas. A mayor tiempo encontramos una mayor concentración de producto deseado. La relación entre la concentración y el tiempo en ambos casos estuvo al rededor de 1.6 siendo en el primero de 1.71 y en el segundo de 1.48. Q13 y Q14 se repitieron con el fin de poder comprobar los resultados antes obtenidos y se encuentran reportados junto con los anteriores.

Las pruebas realizadas con la lámpara de xenón X25 a X29, muestran que el sulfuro de cadmio y el dióxido de titanio produjeron concentraciones cuantitativas de formaldehído, al igual que Q13 y Q14 se repitieron con el objeto de tener un punto de comparación y de comprobación.

El sulfuro de cadmio presentó un aumento de concentración conforme pasó el tiempo, dando una relación de 1.6 y de 1.97

El  $TiO_2$  se utilizó en 3 formas, anatase, rutilo y la mezcla de ambas, únicamente la mezcla produjo resultados. Comprobándose lo reportado en la literatura donde la mencionan como más reactiva, y es recomendada para la reducción del nitrógeno a amoníaco (1) pues durante la conversión a rutilo encontramos un aumento significativo en el tamaño de los cristales y por tanto disminución de la superficie activa, además de la pérdida en la superficie de los grupos  $(TiOH)^{-3}$ .

La lámpara emite longitudes de onda mayores a 280 nm. En teoría con cualquiera de los semiconductores debería de tenerse un "buen" rendimiento, pero el material de la celda es el acrílico que es transparente para longitudes de onda mayores a 320nm, lo que nos explica el bajo rendimiento del dióxido de titanio, pero no el nulo resultado obtenido con el carburo de silicio.

El problema del SiC, sea quizá debido a su origen, ya que no era grado reactivo, además de presentar el problema por ser un material abrasivo de rayar el acrílico, ya que éste es muy blando, al estar en suspensión debida al burbujeo del  $CO_2$ . Esto produjo que la cantidad de luz que pasaba por

la celda disminuyera considerablemente.

Comparando las lámparas entre sí, utilizando el mismo semiconductor encontramos que, X25 presenta una mayor concentración de formaldehído que Q13 y X24 mayor que Q14. Estos resultados ya eran esperados, pues la lámpara de xenón emite en su espectro luz con mayor energía que la lámpara de cuarzo.

Debido a la posición energética de las bandas de conducción y de valencia de los semiconductores en relación a los potenciales de los pares redox podemos esperar que para el SiC se obtenga mayor concentración del producto más reducido o sea metanol, y esta irá en descenso con el CdS y luego con el  $TiO_2$ . Esta hipótesis no se pudo comprobar debido a que no cuantificamos el metanol en solución, ni obtuvimos resultados con el SiC, pero sí es observable que el CdS presentó una mayor concentración de formaldehído que el  $TiO_2$ , aunque hay otros factores que intervienen en este resultado además de la posición de las bandas como son la longitud de onda de la luz incidente, el acrílico, etc.

La eficiencia de los sistemas fotoelectroquímicos no pudo ser calculada debido a que no se contaba con el instrumento adecuado para medir la cantidad de luz que absorbe el sistema. Dicho aparato se llama actinómetro.

(1) Schauzer, G.N. and Guth, T.P. J. Am. Chem. Soc. 99, 22 7189-93 (1977)

## CONCLUSIONES

A pesar de no haber podido cuantificar dos de los tres productos esperados, se comprueba que la fotorreducción de CO en medio ácido en presencia de un semiconductor en polvo, es posible, debido a la presencia de formaldehído en nuestras soluciones.

El bandgap del semiconductor a usar es muy importante, pues de él depende la longitud de onda de la luz que debemos emplear. Comprobamos que a menor bandgap, el semiconductor aprovecha luz de mayor longitud de onda.

La pureza de los semiconductores es muy importante, ya que las impurezas presentes en él, pueden alterar sus propiedades semiconductoras, lo que inclusive puede llegar a una nula respuesta.

La temperatura es un factor a considerar dentro de la cinética de la reacción ya que a mayor temperatura, mayor conversión, lo cual se desprende de los resultados arrojados por las electrosíntesis.

El tiempo de reacción es factor importante ya que al doblar el tiempo prácticamente se duplica la concentración.

Se concluye de los resultados obtenidos por la experimentación, comparados con los reportados en la

literatura, que las condiciones de operación si bien es cierto, no son las más adecuadas, son suficientes como para obtener un resultado cuantificable. Los medios que proporciona la facultad de Química pueden ser, debidamente aprovechados, una ayuda más que un impedimento para la investigación científica.

Cabe hacer notar que la reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{HCHO}$  no es la única reacción posible de efectuarse en forma fotoelectrosintética ya que existen un sin fin de alternativas tales como la hidrólisis del agua, la reducción del nitrógeno a amoníaco, la oxidación del ión cianuro, etc. Este tipo de sistemas no sólo abre la opción de una fotoelectrosíntesis, sino también de una fotoelectrocatalisis. Con fin de obtener energéticos, nuevos productos o procesar contaminantes.

Si consideramos que los recursos son limitados y a pesar de ello se obtienen resultados positivos, podemos esperar mejores resultados optimizando las condiciones de trabajo. De ello se desprende la importancia que puede llegar a tener en un futuro la fotoelectrosíntesis dentro del campo de la energética y de la ecología. Esto es debido a que la energía luminosa es una fuente ilimitada de energía que desaprovechada en zonas como desiertos u océanos nos brinda aún así un potencial inagotable de energía.

Después de haber realizado la búsqueda documental sobre el tema, nos encontramos con la verdad de que esta área del conocimiento científico, se encuentra todavía en ciernes. Es por ello que el futuro aunque prometedor es todavía lejano.

De estas conclusiones se desprende la importancia de continuar con estos estudios en la facultad de Química ya que se presenta la oportunidad de adentrarse en una área que aún internacionalmente no está plenamente estudiada.

## RECOMENDACIONES

Con base en la experiencia adquirida a través del desarrollo de este trabajo, el cual tuvo como objeto primordial obtener una primera experiencia en el estudio de estos sistemas, nos permitiremos proponer las siguientes recomendaciones para estudios posteriores :

1.- El uso de semiconductores con bandgaps más pequeños y de preferencia estables en medio ácido. Concretamente, se sugiere el uso de fosfuro de galio y del sulfuro de cadmio a pesar de ser este último ligeramente soluble en medio ácido.

2.- Tratar de obtener todos los semiconductores grado reactivo analítico. Sería interesante el estudio del carburo de silicio grado R.A. ya que su banda de conducción es la más negativa a los pares redox estudiados.

3.- El método analítico para la detección de productos debe ser simple, con un alto grado de sensibilidad y con la ventaja de poder detectar de una sola vez todos los productos de la reacción.

La cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de flama y una columna de PORAPAK QS, reúne los requisitos anteriores; mayor información y su aplicación se



encuentra en las siguientes referencias:

- Rusell, P.G. et all, J. Electrochem. Soc., 124,9,1329-38 (1977).

-Fujishima, A. et all, Nature, 277, 22, 637-8 (1979).

4.- De preferencia, la celda debe ser de cuarzo, en su defecto presentar al menos, una ventana del material antes mencionado.

5.- Manejar los semiconductores con un determinado tamaño de partícula que debe ser lo más pequeño posible para lograr mayor superficie de contacto. Debe ser al menos de 200 mesh.

6.- Contar con un tanque de CO<sub>2</sub> lo más puro posible, con el objeto de tener un flujo mayor y constante.

7.- Instalar la lámpara de xenón dentro de una campana para eliminar el ozono producido.

8.- Una vez comprobada la formación de los productos en medio ácido, sería interesante estudiar el efecto del pH sobre la reacción.

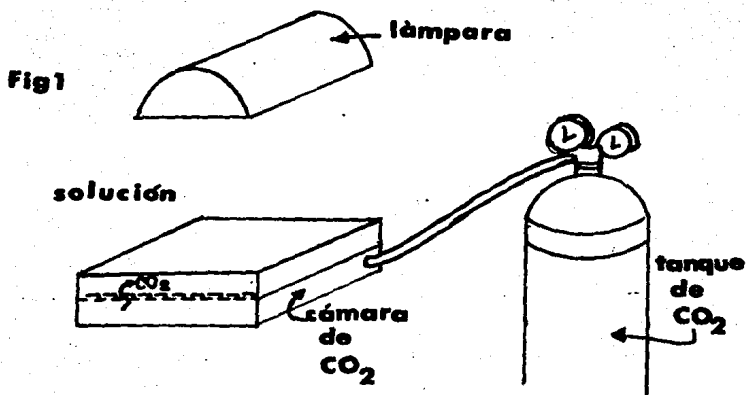
9.- De ser posible, obtener un actinómetro, con el fin de calcular las eficiencias de los sistemas fotoelectrosintéticos.

10.- Alternativamente, se puede hacer uso de una celda con el

siguiente diseño (Fig 1), el cual presenta la ventaja de no interponer ningún material entre la fuente luminosa y la mezcla de reacción.

En este diseño, la mezcla de reacción, se encuentra en una celda en posición horizontal, la cual no tiene ninguna cubierta, permitiendo el paso de la energía luminosa en su totalidad. La distribución del gas se lleva a cabo desde un compartimiento inferior que es alimentado por un tanque.

El paso del gas de un compartimiento a otro, se recomienda que sea a través de un dispositivo similar al empleado en los platos de las torres de destilación (Fig 2).



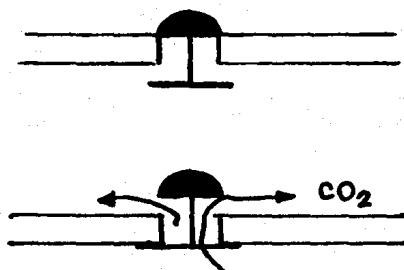
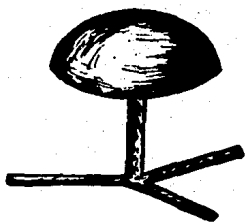


Fig 2

## BIBLIOGRAFIA

Alkire, R.C. Electrochemical Engineering . J. Chem. Ed. 60, 4, pag 247-276 (1983)

Bard, A.J. and Frank, S.N. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solution at Semiconductor Powders. J. Phys. Chem. 81, 15, pag 1484 (1977)

Bard, A.J. and Frank, S.N. Semiconductor Electrodes 12. Photoassisted Oxidations and Photoelectrosynthesis at Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. J. Am. Chem. Soc. 99, 14, pag 4667-75 (1977)

Bard, A.J. Photoelectrochemistry Science 207, 11 pag 139 (1980)

Bard, A. J. Design of Semiconductor Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion. J. Phys. Chem. 86 pag 172-77 (1982)

Castro-Acuña, C.M., Genesca, J. y Rius, M.R. Celdas Fotoelectroquímicas. Afinidad 384, pag 127 (1983)

Davidson, R.S. and Willsher, C.J. The Electrochemical Behavior of Light-Sensitive Electrodes Formed by Coating a Platinum Mesh with a Powdered Semiconductor. J. Appl. Electrochem. 12 pag 517-23 (1982)

Dickson, C.R. and Nozik, A.J. Nitrogen Fixation Via Photoenhanced Reduction on GaP Electrodes. J. Am. Chem. Soc. 100, 25 pag B007-B (1978)

Ellis, A.B. Excited-State Processes of Relevance to Photoelectrochemistry. J. Chem. Ed. 60, 4, pag 332-35 (1983)

Faulkner, L.R. Understanding Electrochemistry : Some Distinctive Concepts. J. Chem. Ed. 60, 4, p 262-64 (1983)

Fujishima, A. and Honda, K. Nature, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. Nature, 238, pag 37 (1972)

Fujishima, A. and Kahayakawa, K. Hydrogen Production Under Sunlight with an Electrochemical Photocell J. Electrochem. Soc. 122, 11 pag 1487-89 (1975)

Fujishima et al Stabilization of Photoanodes in Electrochemical Photocells for Solar Energy Conversion. Chem. Lett. pag 357-60 (1978)

Harbour, J. R. and Hair, M.L. Superoxide Generation in Photolysis of Aqueous Cadmium Sulfite Dispersions. J. Phys. Chem. 85, 18, pag 1791 (1977)

Inoue, T. et al Competitive Photosensitized Oxidation at TiO<sub>2</sub> Photoanode. Chem Lett. Pag 1073-76 (1977)

Lappins, G.R. and Clark, L.C. Colorimetric Determination of Traces of Carbonyl Compounds. Anal. Chem. 23, 3, 541-42 (1951).

Migrom, L. Chemist Throw Light on Fuel. New Scientist 15, pag 34-6 (1987)

Parkinson, B. An Overview of the Progress in Photoelectrochemical Energy Conversion. J. Chem. Ed. 60, 4, pag 338 (1983)

Rusell, P.G. The Electrochemical Production of Carbon Dioxide, Formic Acid and Formaldehyde. J. Electrochem. Soc. 124, 9, pag 1329-38 (1977)

Schauzer, G.N. and Guth, T.D. Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide. J. Am. Chem. Soc. 99, 22, pag 7189 (1977)

Sohailunddin, A. and Ollis, D. Solar Photoassisted Catalytic Decomposition of the Chlorinated Hydrocarbons, Trichloromethane and trichloromethylene. Solar Energy 32, 5, pag 597-601 (1984)

Spiter, M.T. Dye Photooxidation at Semiconductor Electrodes. J. Chem. Ed. 60, 4, pag 330-32 (1983)

Thewissen, D.H. et al. Photoelectrochemical Properties of ZnP Electrodes and Powders. J. Electrochem. Soc. 131, 9 pag 2048-54 (1984)

Turner, J.A. Energetics of the Semiconductor Electrolyte Interface. J. Chem. Ed. 60, 4 pag 327-29 (1983)

Waggenknecht, J.H. Industrial Organic Electrosynthesis. Ibid pag 271-273

Weinberg, N.L. Electrosynthesis Technology. ibid pag 268-71

Wrighton, M.S. Chemically Derivatized Semiconductor Photoelectrodes. J. Chem. Ed. 60, 4, pag 335-37 (1983)

Bockris, J.O'. M. and Reddy, A. K. N. Modern Electrochemistry. A plenum/Rosetta Edition. New York 1977 Vol 2.

Borrel, P. Photochemistry a Primer. Edward & Arnold Publishers Ltd. Great Britain, 1973.

Castellan, G.W. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano México 1976.

Connors, K.A. A Textbook of Pharmaceutical Analysis. John Wiley & Sons. New York 1975. pag. 481-483.

Huheey, J.E. Quimica 2a Ed. Editorial Haria. Mexico 1978.

Leningher, A.L. Bioquimica. Ediciones Omega S.A. España 1978

Levine, I.N. Fisicoquimica. Mc Graw Hill Colombia 1982.

Rose, R.M., Shepard, L.A. and Wulff J. The Structure and Properties of Materials. Volumen IV Electronic Properties. John Wiley and Sons. Inc. New York 1967.