
SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de fotocátalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. En este capítulo se propone una descripción de esta interfaz a partir de la estructura electrónica del semiconductor y de la distribución de iones en la solución.

2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SEMICONDUCTORES

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales; las propiedades generales de estos materiales, y sus numerosas aplicaciones, son descritas en varios libros de texto [1-5]. En este capítulo nos ocuparemos sólo de los aspectos relevantes para la fotocátalisis, tales como la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie.

2.1. Estructura de bandas

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 1. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. A los fines de la fotocátalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, *HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital*, *LUMO*).

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

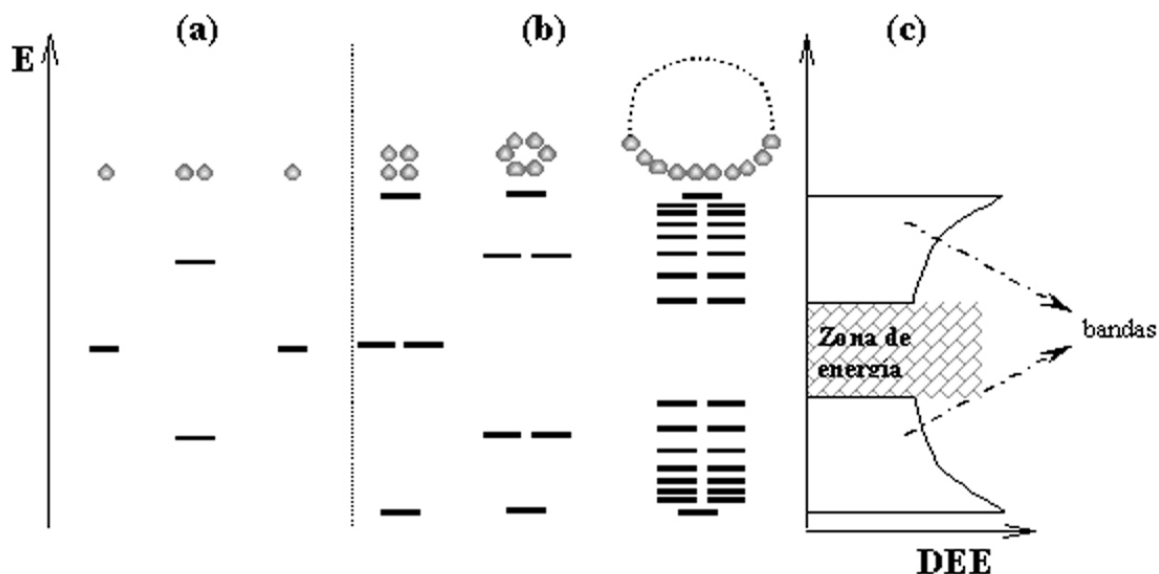


Figura 1. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DDE) para una cadena infinita de átomos.

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados, como se esquematiza en la Figura 2. La energía de Fermi, E_F , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$.

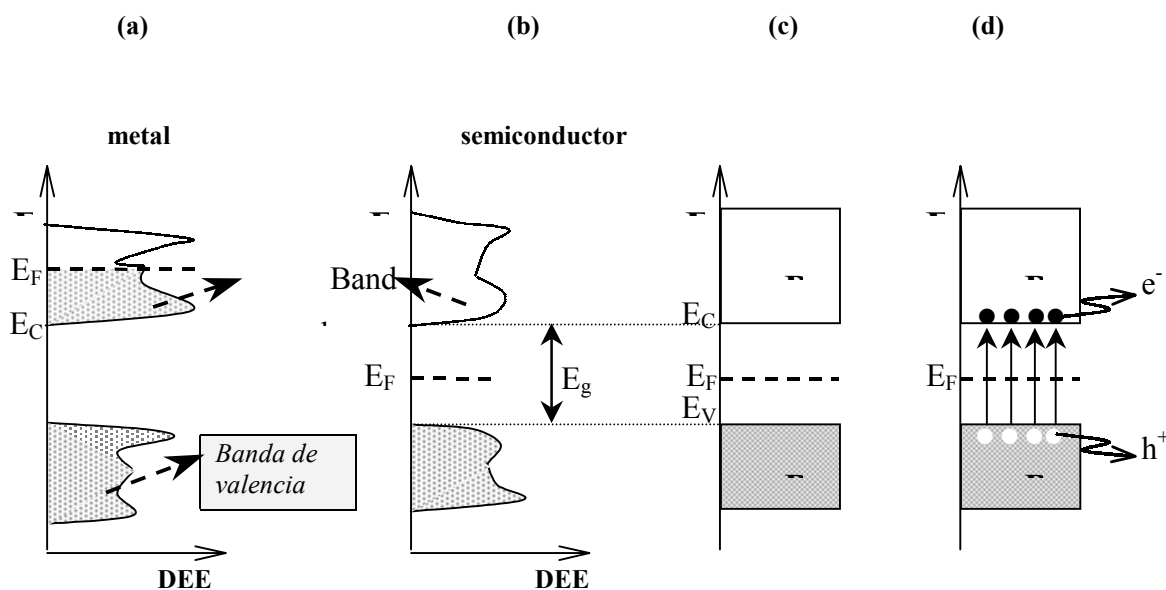


Figura 2. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0$ K. El grisado indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (Figura 2a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Figura 2d). Electrones (e_{bc}^-) y huecos (h_{bv}^+) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo¹.

2.2. Densidad de electrones y de huecos

A 0 K la densidad de portadores en BV y en BC es nula y el material es un aislante (Figura 2c). Al aumentar la temperatura algunos electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose simultáneamente un aumento de la concentración de electrones en BC y de huecos en BV (Figura 2d). La densidad de electrones, n , y de huecos, p , en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, están dadas por las ecuaciones (1), en las que N_C y N_V son las densidades de estados en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right)$$

De la ecuación (1) resulta la (2), donde n_i es una constante característica de cada material que depende de E_g . Para un semiconductor intrínseco, sin impurezas ni defectos, $n_i = n = p$.

$$n \times p = N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_B T}\right) = N_C N_V \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) = n_i^2 = \text{cte} \quad (2)$$

2.3. Estados localizados por impurezas y vacancias

La sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas (del orden de 1 átomo cada 10^9 átomos del huésped) introduce niveles localizados cuya energía cae dentro del *gap* (Figura 3a).

¹ Puede pensarse a los huecos como burbujas, cuyo estado de menor energía es sobre la superficie del líquido.

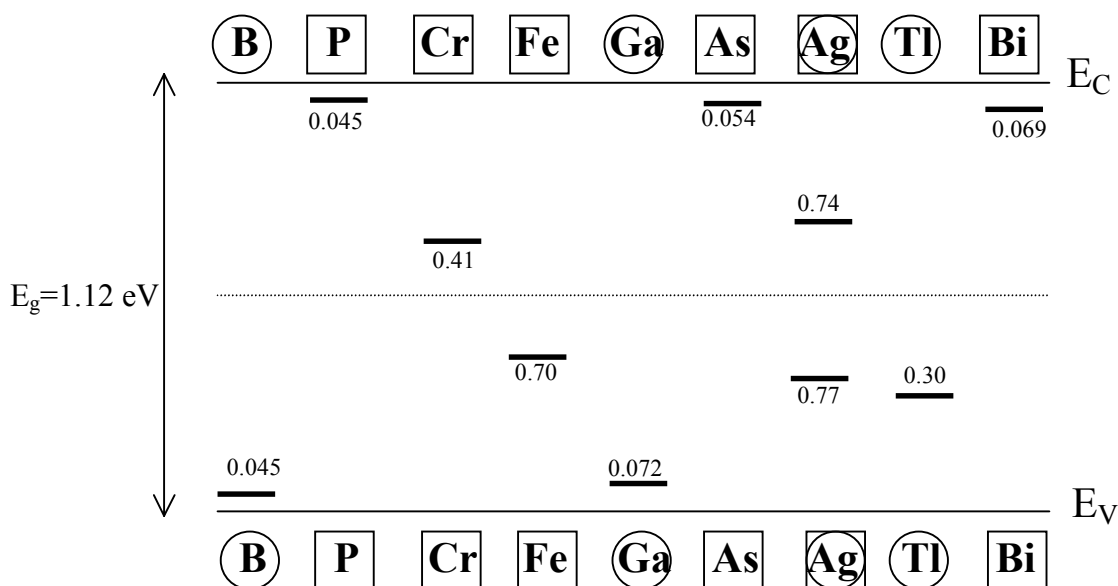


Figura 3a. Energía de los estados localizados introducidos por algunos dopantes en silicio ($E_g = 1.12 \text{ eV}$). La línea punteada indica la energía de Fermi en el material sin dopar. Los elementos insertos en círculos son aceptores y los rectangulados son donadores. Los números son los valores de energía (en eV) medidos desde E_C para los donadores y desde E_V para los aceptores. Notar que Ag actúa como donador ($E_d = 0.77 \text{ eV}$) y como aceptor ($E_a = 0.74 \text{ eV}$).

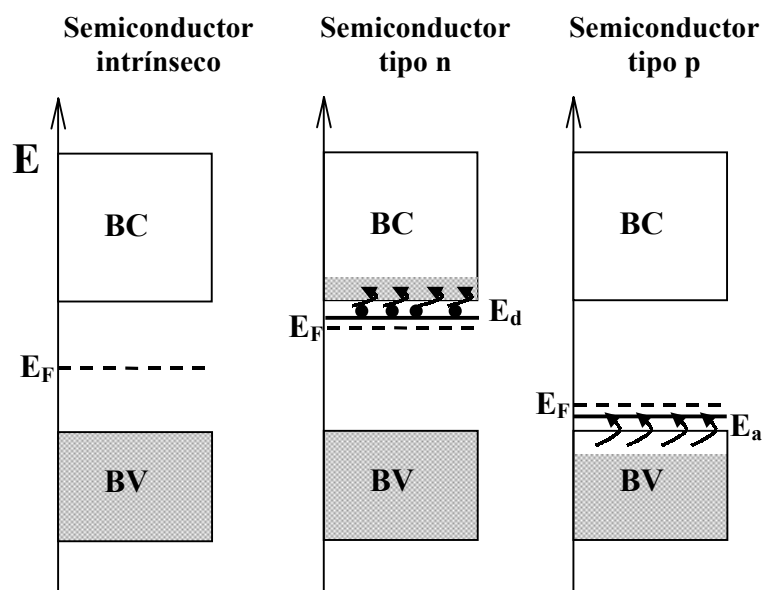


Figura 3b. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.

Los electrones en exceso de átomos donores se ubican en estados localizados con energía, E_d , próxima al fondo de la banda de conducción. Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donoras aumenta la densidad de electrones en BC ($n \gg n_i \gg p$). En estos semiconductores; de tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones (Figura 3b). Análogamente, las impurezas aceptoras, deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía, E_a , próxima a E_V . Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en BV ($p \gg p_i = n_i \gg n$). En estos semiconductores, de tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos.

La posición relativa del nivel de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del dopaje del semiconductor (Figura 3b):

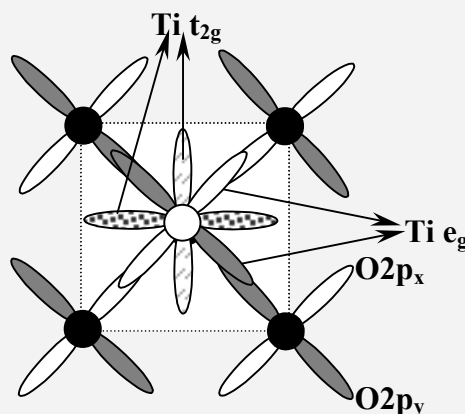
$$E_F = E_{F,i} + k_B T \ln \left(\frac{n}{n_i} \right) \quad (3)$$

La densidad típica de portadores para los semiconductores varía de 10^{15} a 10^{19} cm^{-3} , valores que corresponde a niveles de Fermi, E_F , ubicados a 0,04 - 0,25 eV por encima (semiconductores p) o por debajo (semiconductores n) de la banda de energía mas próxima [6]. En un semiconductor tipo n con todas las impurezas donoras ionizadas, la concentración de electrones en la banda de conducción es aproximadamente igual a la concentración de impurezas, N_d . Dado que el producto $n \times p$ es constante (2), la concentración de huecos disminuye con respecto a un semiconductor intrínseco ($n \approx N_d \gg n_i = p_i \gg p$).

Los defectos en el material, tales como vacancias, también introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios óxidos y calcogenuros, (ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 , CdS) que son termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. En el caso del TiO_2 , que formalmente debiera escribirse TiO_{2-x} , las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti^{3+} actúan como donores de electrones, y el material es un semiconductor tipo n.

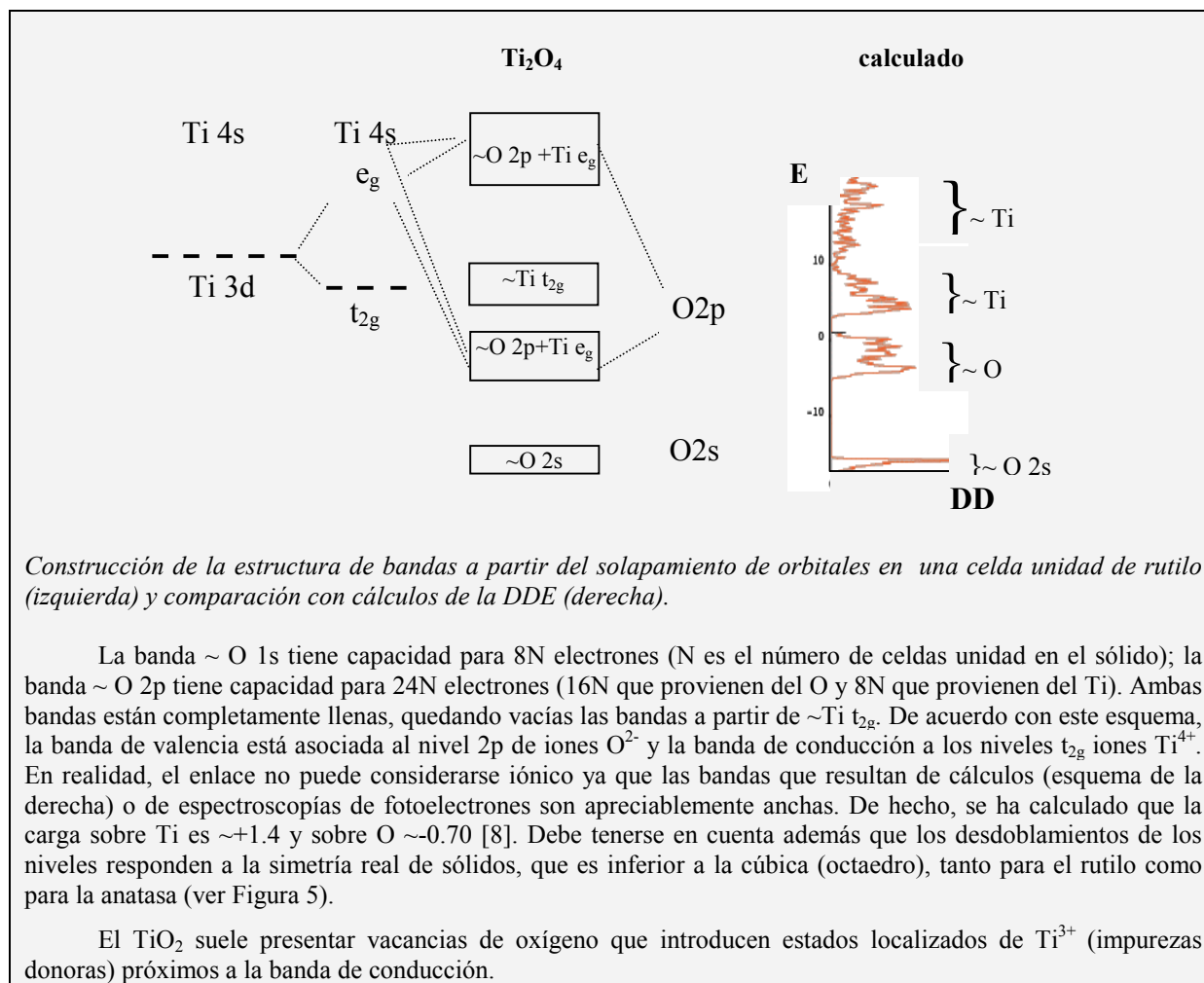
Cuadro I. Estructura de bandas del dióxido de titanio (rutilo).

En la estructura de rutilo, cada átomo de Ti está rodeado por ocho átomos de oxígeno que forman un entorno octaédrico alrededor del metal (ver Figura 5). A su vez, cada átomo de oxígeno está unido a tres átomos de titanio. El conjunto forma cadenas infinitas de octaedros TiO_6 unidos por las aristas. Con el mismo razonamiento empleado para construir la DEE en la Figura 1, se obtiene la estructura de bandas del TiO_2 rutilo.



Para una celda unidad, cuya composición es Ti_2O_4 , se construyen los orbitales moleculares teniendo en cuenta que en una unidad octaédrica aislada, los 5 niveles d del metal se desdoblan en tres niveles t_{2g} y dos niveles e_g . Los orbitales t_{2g} se orientan en la dirección de la bisectriz del ángulo O-Ti-O y por lo tanto no solapan efectivamente con simetría σ los orbitales s ó p del oxígeno. El solapamiento π , si bien es posible por simetría, es poco importante porque la extensión espacial de los orbitales t_{2g} es pequeña [7].

El solapamiento de los orbitales p del oxígeno con los orbitales e_g del Ti estabiliza al O 2p, que adquiere un pequeño grado de Ti e_g y desestabiliza al Ti e_g , que adquiere un pequeño grado de O 2p. Los orbitales 2s del O y los 4s del Ti tienen poca contribución al enlace.



2.4. Absorción de luz

La absorción de fotones de energía mayor que E_g (*fotoexcitación*), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (Figura 2d). Los pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa).

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales (ver Sección 2.5) pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas.

El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. La absorción de fotones de energía menor que E_g es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de $\lambda = E_g/hc$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. En el entorno de E_g , la variación del coeficiente de

absorptividad molar α^1 con la energía de fotón depende del material [9-10]. En los materiales más eficientes para fotocátalisis, α varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por ende su energía. Si la energía del fotón es sólo 0,01 eV mayor que E_g , α aumenta mucho, porque $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$ (transiciones directas). Otros materiales presentan una absorbancia menor en el entorno de E_g , y una dependencia más suave con la longitud de onda, $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2$; en estos casos, la transición de la banda de valencia a la banda de conducción es asistida por un fonón (vibración de la red).

La Figura 4 muestra algunos espectros de absorción de semiconductores. Los semiconductores útiles para fotocátalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3,5$ eV). Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre (ver [Capítulo 2](#)).

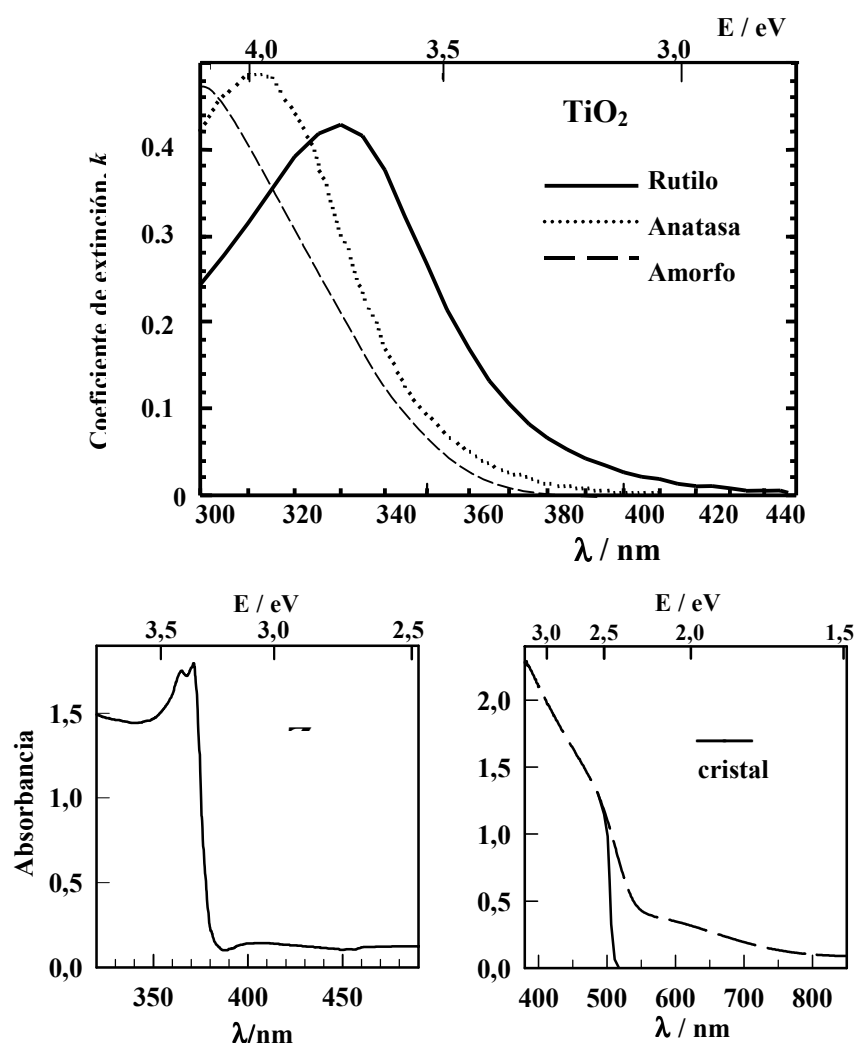


Figura 4. Espectros de absorción de algunos semiconductores empleables en fotocátalisis: films de TiO_2 con distinta estructura cristalina [11]; film y monocristal de CdS (notar que para $E < E_g$ la absorbancia de films es mayor que la del monocristal) y film de ZnO.

¹ En este capítulo usamos el símbolo α para la absorptividad molar, para evitar confusiones con el potencial redox ϵ .

2.5. Estados superficiales

Hasta aquí hemos analizado la estructura de un cristal infinito, pero un cristal real tiene una superficie con aproximadamente 10^{15} átomos/cm². Los orbitales de estos átomos y los enlaces entre ellos y con los primeros vecinos debajo de la superficie son diferentes a los del seno del material. La sola existencia de la superficie introduce estados localizados o estados superficiales intrínsecos. Algunos de estos estados localizados tienen energías dentro de la banda prohibida, lo cual refleja el debilitamiento de las uniones con respecto al seno del sólido. Además, la superficie puede presentar defectos, impurezas o especies adsorbidas que también introducen estados localizados o estados superficiales extrínsecos.

Sólo los estados superficiales con energías dentro del *gap* influyen sobre las propiedades eléctricas y catalíticas del material: pueden ser centros de recombinación, reduciendo el camino libre medio de electrones y huecos; pueden actuar como trampas de portadores, modificando la distribución de potencial en la superficie.

3. INTERFAZ SEMICONDUCTOR-GAS

La Figura 5 muestra las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo, compuestas con el programa [12], que contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados. El clivaje de un cristal expone superficies en las que los números de coordinación están disminuidos.

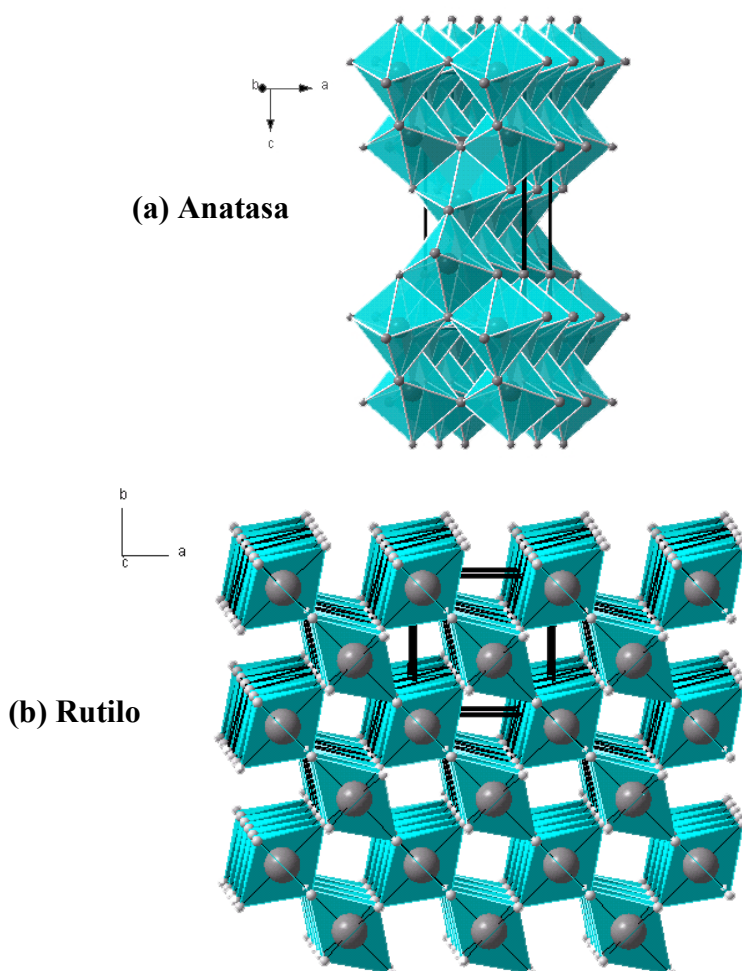


Figura 5. Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).

El caso más sencillo, correspondiente a una superficie (001) se esquematiza en la Figura 6: la superficie contiene átomos de titanio pentacoordinados y átomos de oxígeno con número de coordinación dos [13]. La reactividad química de esos átomos es mayor que la de los átomos del interior del cristal, y dicha reactividad aumenta aun más en aristas, vértices y otros tipos de defectos, en los que los números de coordinación son menores aun.

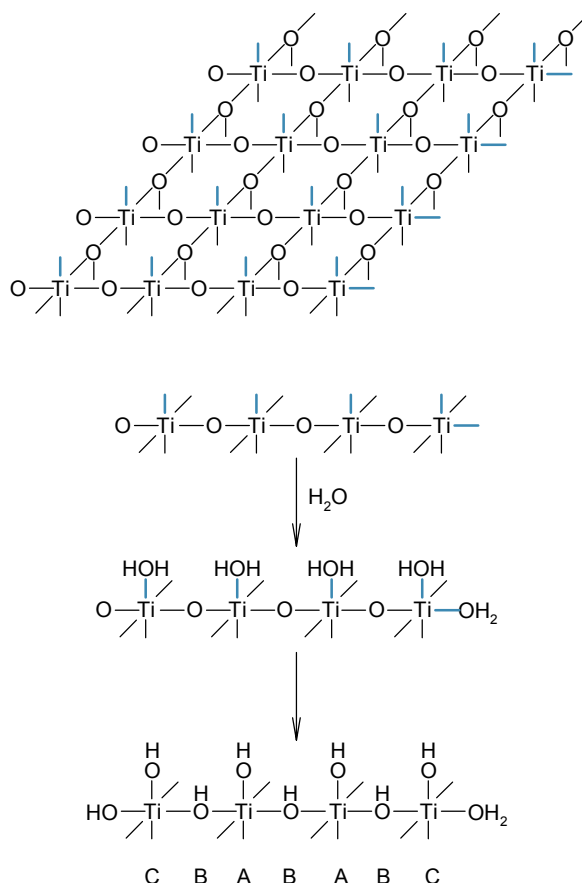


Figura 6. Superficie (001) del dióxido de titanio, y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa de agua.

En contacto con vapor de agua (o con agua líquida), tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa [14], tal como se muestra en la Figura 6. La quimisorción disociativa del agua sobre la superficie plana genera dos tipos de grupos $-\text{OH}$: aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a un solo átomo de titanio (sitios A), y aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitios B). En aristas se generan un tercer grupo de sitios, en menor cantidad pero más reactivos, los sitios C, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos $-\text{OH}$ (sitios C). La Figura 6 muestra los tres tipos de sitios [12].

En contacto con gases contaminados, tiene lugar la quimisorción del contaminante y del oxígeno, de manera que, al iluminar y generar pares electrón-hueco, existen aceptores de ambos portadores disponibles. La captura de los portadores genera radicales libres adsorbidos, y a partir de allí puede desencadenarse una reacción de oxidación (ver [Capítulos 2 y 5](#)). En estas reacciones es particularmente importante la captura de huecos por los grupos superficiales $-\text{OH}$, que genera radicales $\bullet\text{OH}$ en la superficie.

4. INTERFAZ SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO

Como se mencionó en la introducción, el contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del sólido. El modelo aceptado para representar la interfaz semiconductor/electrolito es el de tres capas esquematizado en la Figura 7. Sobre el semiconductor se forma una capa (capa de Helmholtz) ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Las cargas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no están localizados solamente en el plano de la interfaz, (como ocurre en la interfaz metal-solución) sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del semiconductor. Estos comportamientos distintos se deben a las concentraciones de portadores mucho menores existentes en los semiconductores en comparación con los metales ($10^{15} - 10^{19}$ frente a $\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$). En el semiconductor la carga se distribuye en la denominada capa de carga espacial.

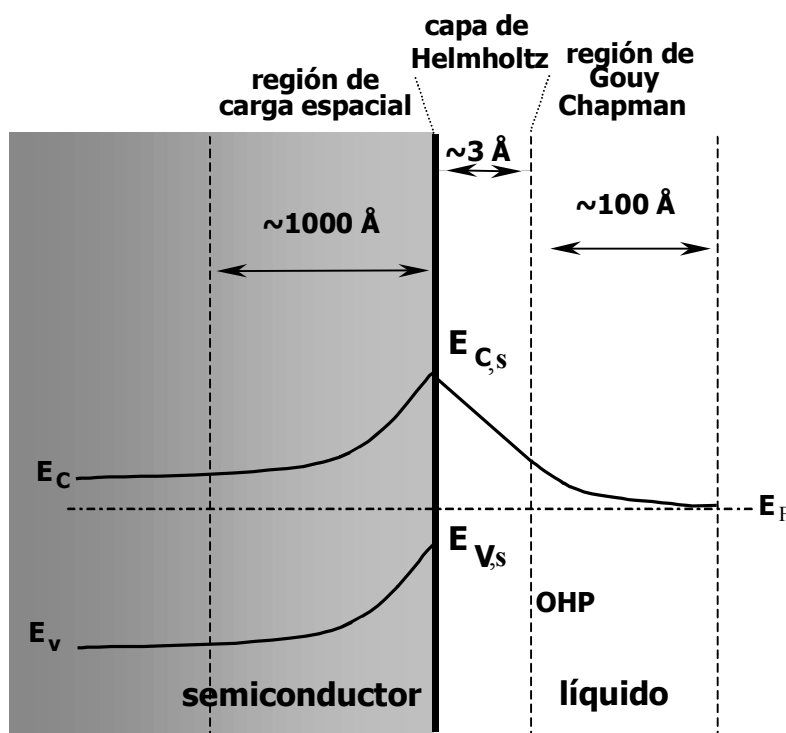


Figura 7. Interfaz semiconductor electrolito. La interfaz se puede dividir en 3 zonas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Helmholtz entre el sólido y el plano externo de Helmholtz (OHP, la mínima distancia de acercamiento de iones adsorbidos a la superficie), y la región de Gouy Chapman en la solución. La región de carga espacial se extiende dentro del semiconductor y su extensión dependerá tanto de la cupla redox en solución como del grado de dopaje y de otros parámetros del material. La región de Helmholtz depende principalmente de la composición de la solución, mientras que la extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del electrolito. Un valor típico del campo eléctrico en la capa de Helmholtz es $3 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ para un cubrimiento de iones (H^+ u OH^-) entre el 1% y 10 %, lo cual implica una diferencia de potencial (V_H) de 0.1 V a 1 V entre el OHP y la superficie del sólido.

4.1. Interfaz semiconductor-electrolito (del lado del sólido)

Cuando se conecta un semiconductor con una solución o con un metal, los niveles de Fermi de ambas fases se igualan, por transferencia de carga en la dirección adecuada.

Cuadro II. Nivel de Fermi del sólido y de la solución.

El desarrollo de diferencias de potencial entre fases introduce un campo eléctrico interno. En estos casos, la condición de equilibrio está dada por la igualdad de los potenciales electroquímicos.

En el sólido, el nivel de Fermi es una medida de la energía potencial eléctrica (potencial electroquímico) de los electrones de mayor energía en el estado fundamental.

El concepto de nivel Fermi se extiende también a soluciones no metálicas líquidas [15]. Si la solución contiene una única cupla redox (A/A^+), el nivel de Fermi $E_{F,(A/A^+)}$ se vincula con el potencial redox ϵ dado por la ecuación (4) de Nernst, a través de la ecuación (5).

$$\epsilon/V = \epsilon^\circ + (RT/nF) \ln ([A]/[A^+]) \quad (4)$$

$$E_{F(A/A^+)} / eV = -4,5 eV + q \epsilon \quad (5)$$

En la ecuación (5) q es la carga eléctrica, medida en unidades de carga electrónicas (para un electrón, $q = -1$) y se toma como potencial de referencia el de la cupla ($H^+/1/2H_2$) en el electrodo normal de hidrógeno ($E_{F(H^+/1/2H_2)} = -4,5 eV$, $\epsilon^\circ = 0 V$) [16-17].

A partir de la ecuación (5) también se puede calcular el potencial de reducción de los huecos en la banda de valencia para determinar si actúan como oxidantes frente a una especie en solución. La Figura 8 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores (considerando el tipo de dopado cuando corresponde), en contacto con una solución que contiene la cupla ($H^+/1/2H_2$) en condiciones normales (ENH). También se muestran los potenciales redox de algunas cuplas usuales en solución acuosa.

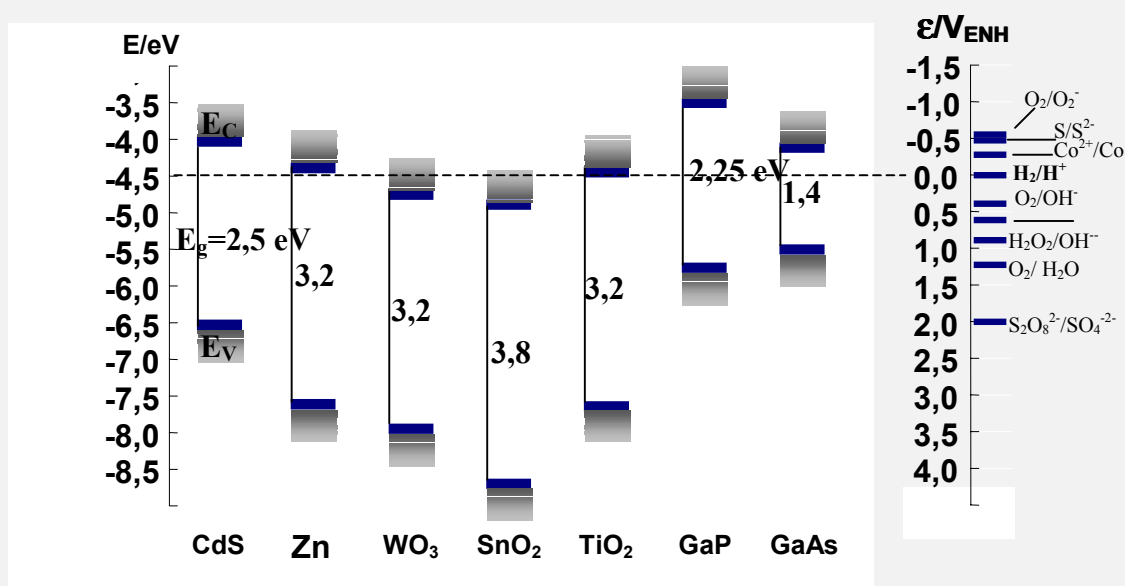


Figura 8. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de algunas cuplas redox.

El potencial de reducción de los huecos generados en la banda de valencia de los semiconductores de banda prohibida ancha (ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3) es termodinámicamente adecuado como para oxidar cualquier molécula orgánica. Al mismo tiempo, el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción es también termodinámicamente adecuado para reducir oxígeno u otros oxidantes moderados (por ejemplo, $S_2O_8^{2-}$, $Ag(I)$, $Cu(II)$). Esta propiedad es la base fundamental del fenómeno de la fotocatalisis. Normalmente, la oxidación directa de los compuestos orgánicos por los oxidantes disueltos en el agua es muy lenta, a pesar de ser termodinámicamente factible. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semirreacciones, la oxidación del compuesto orgánico por el hueco, y la reducción del oxidante por el electrón.

Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, la transferencia de carga a través de la interfaz (para igualar E_F con el nivel de Fermi de la solución, $E_{F,redox}$) genera cargas netas en el semiconductor y en la solución (advirtiéndose que las cargas libres en el

sólido son electrones o huecos, y en solución son iones). En solución, existen fenómenos adicionales de separación de cargas (ver 4.2.) que en cierto modo, fijan el potencial en la superficie del sólido. Si la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución (3) [18]. En cambio, el nivel de Fermi de la solución permanece prácticamente constante, porque la densidad de estados ocupados es suficientemente grande (en este sentido, el comportamiento de la interfaz semiconductor-electrolito es análoga al de la juntura semiconductor-metal). El potencial en la superficie del sólido permanece constante (“clavado en la superficie”), ya que depende sólo de la composición de la solución. En consecuencia, al bajar el nivel de Fermi del sólido, las bandas de valencia y de conducción se curvan.

La curvatura (o *doblado*) es hacia arriba en caso de transferencia de los portadores mayoritarios (en este caso, electrones) hacia la solución, generándose una región de agotamiento. En el caso contrario, cuando la transferencia de carga promueve una acumulación de portadores mayoritarios, se forma una región de acumulación. La Figura 9 muestra esquemáticamente el doblado de bandas por agotamiento para un semiconductor tipo n.

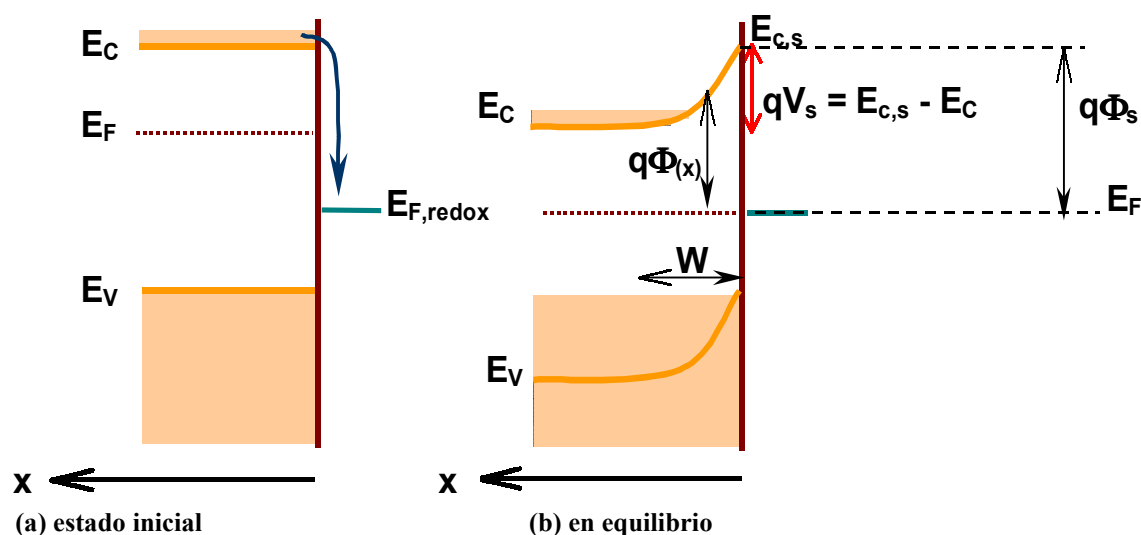


Figura 9. Diagrama de energía de un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito.

El potencial en la superficie, V_s , es proporcional a la diferencia entre los niveles de Fermi de ambas fases por separado: $qV_s = E_F - q\epsilon_{(A/A^-)}$. Entre la superficie y el seno del semiconductor, en la región de carga espacial, la separación entre el nivel de Fermi y el fondo de la banda de conducción aumenta hacia la superficie. En consecuencia, cualquier transferencia de electrones desde el sólido a la solución deberá remontar una barrera de potencial, $\Phi(x)$, cuyo valor sólo depende de las posiciones iniciales de E_C y $E_{F,redox}$, y es independiente de la concentración de impurezas o de defectos. La extensión espacial de la región de carga espacial, W , depende de la constante dieléctrica del material, ϵ_s ,¹ y de la concentración de impurezas donoras, N_d , (suponiendo que todas las impurezas están ionizadas):

¹ No confundir con potencial redox, ϵ .

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_s}{|q|N_d}} \quad (6)$$

Para una densidad de portadores típica $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y una barrera superficial, $\Phi_s = 0.5 \text{ eV}$, $W \sim 10^2 \text{ nm}$.

La concentración de los portadores mayoritarios (electrones en un semiconductor tipo n como el TiO_2) es constante en el seno del material, pero variable, según la posición, a lo largo de la región de carga espacial:

$$n(x) = N_d \exp\left(-\frac{|q|\Phi(x)}{k_B T}\right) \quad (7)$$

En equilibrio, la concentración de electrones en la superficie es:

$$n_{s,eq} = N_d \exp\left(-\frac{|q|\Phi_s}{k_B T}\right) \quad (8)$$

En el análisis precedente se hizo caso omiso a los estados superficiales. En general, éstos tienen poca influencia en la distribución de cargas. Sólo si la densidad de estados superficiales es muy alta, comparable con $n_{s,eq}$, ellos fijan el nivel de Fermi del sólido y se establece otra condición de equilibrio.

Bajo iluminación, el nivel de Fermi en el seno del semiconductor sube (pues aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción). El gradiente de campo eléctrico en la región de carga espacial promueve procesos migratorios de los portadores de carga; en semiconductores tipo n, los electrones migran hacia el seno del semiconductor y los huecos hacia la superficie. En consecuencia, la curvatura de las bandas disminuye. Sin embargo, aún si la iluminación es suficientemente intensa como para aplanar las bandas, no habrá transferencia neta de electrones a la solución como para reducir especies disueltas A a A^- si el nivel de Fermi es menor que el nivel en solución definido por potencial redox de la cupla.

Por último, es necesario resaltar que el análisis anterior es válido para sólidos con dimensiones mayores que W . En el caso de partículas coloidales mas pequeñas, no hay doblado de bandas (Figura 10).

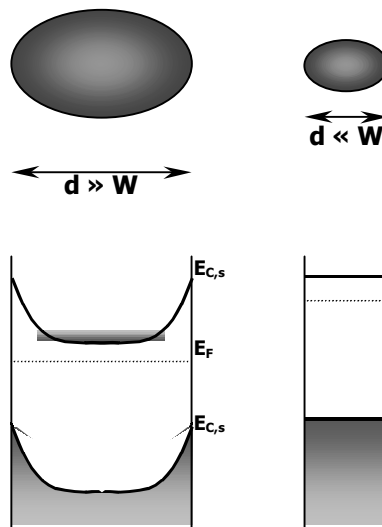
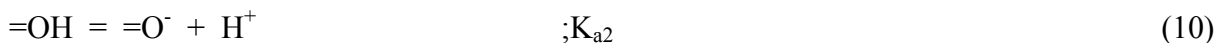
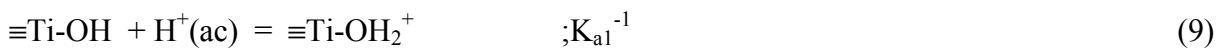


Figura 10. Región de carga espacial para partículas grandes ($d \gg W$) y para partículas pequeñas ($d \ll W$).

4.2. Interfaz semiconductor – electrolito (del lado de la solución)

En contacto con aguas contaminadas, más importante que la adsorción de las moléculas neutras, es la adsorción de iones disueltos. En primer lugar, los sitios A (que escribiremos como $\equiv\text{Ti-OH}$) y B (que escribiremos como $=\text{OH}$) participan de reacciones protolíticas superficiales [19], como lo muestran las ecuaciones (9) y (10), en las que K_{a1} y K_{a2} son las constantes de acidez de los sitios A y B protonados:¹



Como consecuencia inmediata de estos equilibrios, se define una **carga superficial** σ_0 , que puede ser positiva o negativa, como muestra la ecuación (11); F es la constante de Faraday (96.500 C) y las llaves {} denotan concentraciones (o excesos) superficiales (mol m^2):

$$\sigma_0 = F (\{\equiv\text{Ti-OH}_2^+\} - \{=\text{O}^-\}) \quad (11)$$

El plano que contiene esta carga protónica suele llamarse **plano superficial**, o **plano cero**. Asociado a la carga superficial, se genera un **potencial superficial**, ψ_0 , diferente al del seno de la solución (este último, por convención, se toma igual a cero).

Los contraiones que neutralizan las cargas superficiales se encuentran disueltos, en las adyacencias de la superficie. Se genera pues una **doble capa eléctrica**, que se puede asemejar a un condensador [20]. Una de las paredes del condensador es el plano superficial; la otra se ubica en la solución, y puede ser un plano bien definido o puede en realidad ser toda una región de la solución. En este último caso se habla de la doble capa difusa, cuyas propiedades son descritas por el modelo de Gouy-Chapman. En el primer caso, los contraiones están fuertemente adsorbidos en el plano de Stern, o plano externo de Helmholtz, y el modelo que lo describe es precisamente el de Stern. Las relaciones entre σ_0 y ψ_0 para cada caso están dadas por las ecuaciones (12) y (13), en las que ϵ es la constante dieléctrica del fluido, n_0 es la concentración de iones en el seno de la solución, z la carga de los contraiones y C la capacidad de la región interna de la doble capa.

$$\sigma = (8 \epsilon kT n_0)^{1/2} \sinh (ze \psi_0 / 2kT) \quad (12)$$

$$\sigma = C (\psi_0 - \psi_\beta) \quad (13)$$

Es frecuente la existencia simultánea de ambos modos de adsorción de contraiones, y ello define una región de caída de potencial en la solución compuesta por la región de Stern (o de Helmholtz) y por la de Gouy Chapmann, como se muestra en la Figura 11 [21].

¹ Por simplicidad, se ha supuesto que la carga de los sitios A y B formados por quimisorción del agua es cero; en realidad, se puede calcular cargas formales para cada tipo de sitio, que son iguales y de signo opuesto ($\equiv\text{Ti-OH}_2^{(2/3)+}$ y $=\text{O}^{(2/3)-}$). Este hecho no afecta demasiado nuestras conclusiones. El modelo presentado aquí supone la existencia de un sitio ácido y un sitio básico, diferentes entre sí; son muy comunes también los modelos que suponen la existencia de un solo tipo de sitio, de propiedades anfotéricas, que conducen a las mismas conclusiones. Para más detalles, ver [13] y [18].

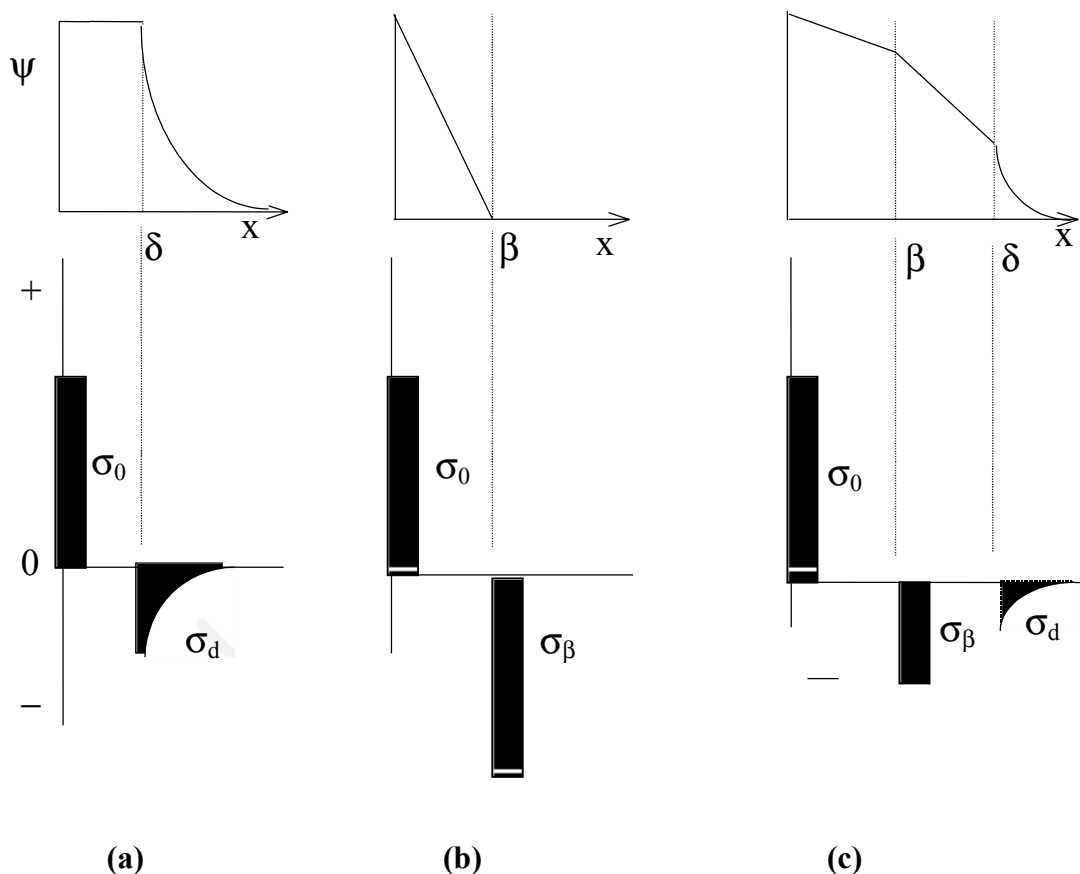


Figura 11. Perfiles de potencial y densidades de carga en los planos superficial (σ_0), de adsorción específica (σ_β) y en la capa difusa (σ_d) para varios modelos de la doble capa eléctrica (lado solución): a) Gouy-Chapman; b) Capacitancia constante; c) Triple capa. Tomado de la Ref. [21].

La generación de cargas superficiales por adsorción de protones conduce en la práctica a una dependencia aproximadamente nernstiana del potencial superficial con el pH.¹ A 25°C,

$$\psi_0/V = 0,059 (\text{pH}_0 - \text{pH}) \quad (15)$$

En la ecuación (15), pH_0 es el valor de pH para el cual no existe un gradiente de potencial en la solución; en el modelo de complejación superficial, es el valor de pH al cual se compensan exactamente las cargas positivas generadas por la reacción (9) con las cargas negativas generadas por la reacción (11). Es fácil de demostrar que se cumple la ecuación (16):

$$\text{pH}_0 = 0,5 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (16)$$

De acuerdo con las propiedades ácido-base superficiales del dióxido de titanio, el valor más razonable (y más repetidamente informado en la literatura) para el rutilo y para el Degussa P-25 a 25°C es 6,5 [18], que resulta de $\text{pK}_{a1} = 5,38$ y $\text{pK}_{a2} = 7,60$.

La adsorción de protones es sensible a una serie de factores que afectan las propiedades superficiales del dióxido de titanio, y estos factores se pueden traducir en cambios en el valor

¹ La dependencia nernstiana es en realidad incompatible con el modelo de complejación superficial usado en esta sección (ver M.A. Blesa y N. Kallay, Adv. Colloid Interface Sci **28**, 111 (1998)). Sin embargo, las desviaciones son pequeñas, y experimentalmente se comprueba que ψ_0 disminuye aproximadamente 0,059 por cada unidad de pH.

de pH_0 . En principio, la fuerza iónica no es uno de ellos, ya que la misma afecta a pK_{a1} y a pK_{a2} de la misma forma, y el valor de pH_0 no cambia; en cambio, los valores no nulos de σ_0 y ψ_0 , a cualquier $pH \neq pH_0$, son afectados por la fuerza iónica. En cambio, la adsorción específica de otros iones (en el plano de Stern) puede traducirse en cambios muy fuertes en los valores de pH a los cuales la carga protónica neta es cero; de allí que se encuentren materiales con valores aparentes de pH_0 muy alejados de 6,5.

Todas las especies adsorbidas en la superficie son potenciales trampas para los h_{bv}^+ o para los e_{bc}^- (dependiendo de sus propiedades redox). De la discusión anterior surge claramente que la especie más importante es el ion hidróxido, $-OH^-$. Por esta razón, la generación de radicales $\bullet OH$ es un fenómeno muy generalizado en la interfaz iluminada.

Tanto aniones como cationes pueden adsorberse específicamente, en el plano de Stern, y ello genera una disponibilidad importante de estas especies para subsecuentes reacciones con los portadores de carga. Los modelos de complejación superficial describen dichos fenómenos de quimisorción como equilibrios químicos. Para los aniones, se entiende que la quimisorción es una reacción de sustitución en la esfera de coordinación del titanio, del ligando $-OH^-$ por el ligando L^{n-} :



Es frecuente describir cuantitativamente estos equilibrios usando la isoterma de adsorción de Langmuir, ecuación (18), en la N_s es la densidad total de sitios (moles/m²) disponibles para la adsorción:

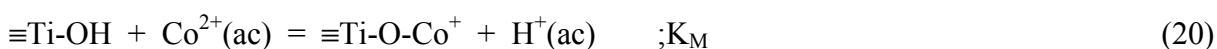
$$\{\equiv Ti-L^{(n-1)-}\} = N_s K_L [L^{n-}(ac)] / (1 + K_L [L^{n-}(ac)]) \quad (18)$$

Deben advertirse dos limitaciones inmediatas en el uso de la ecuación (18): Por un lado, la participación de protones en el equilibrio (17) (indicada implícitamente al suponer la participación del anión parcialmente protonado HL^{n-}), hace que la constante aparente de afinidad varíe con el pH . Por otro lado, la alteración del estado de carga (y potencial) de la superficie hacen variar la afinidad aparente a medida que aumenta el grado de cubrimiento; en otras palabras, la ecuación de Langmuir no es válida para interfaces cargadas, a menos que se corrija su valor según la ecuación (19):

$$K_L = K_L^{ap} \exp(z\psi_0/RT) \quad (19)$$

Es posible describir la interfaz dióxido de titanio / solución electrolítica teniendo en cuenta estos factores [18]. De cualquier manera sigue siendo muy usual emplear el esquema más simple de Langmuir para describir la quimisorción de aniones. Ello permite luego modelar con sencillez las velocidades de fotodegradación en función de la concentración del fotolito (ver [Capítulo 5](#)).

La adsorción de cationes metálicos también puede describirse mediante ecuaciones químicas sencillas. Por ejemplo:



Este tipo de quimisorción es posible sólo para cationes razonablemente hidrolizables, ya que la reacción puede visualizarse como una hidrólisis superficial. Como ocurría en la quimisorción de aniones, aunque en sentido opuesto, tanto el pH como el potencial superficial influyen fuertemente sobre la adsorción.

Cuadro III. Movilidades electroforéticas y potenciales ζ (zeta).

Es frecuente caracterizar el estado de carga y potencial de las partículas del catalizador suspendidas en las aguas a purificar a través de la medición de su movilidad electroforética. La aplicación de un campo eléctrico (diferencia de potencial), hará migrar las partículas cargadas hacia el contraelectrodo. El balance entre las fuerzas eléctricas y la resistencia viscosa del fluido hace que las partículas adquieran una velocidad constante, que puede determinarse de diversas formas (incluyendo la observación microscópica). La velocidad por unidad de gradiente de potencial es la **movilidad electroforética**, y a partir de ella, aplicando modelos y ecuaciones usuales, se pueden derivar valores de un potencial llamado **potencial ζ** . Este potencial está relacionado con ψ_0 , pero es apreciablemente distinto. Las partículas en su movimiento arrastran parte del fluido adyacente a ellas, y con él los contraiones contenidos. El potencial ζ es un potencial operativo, que corresponde a un plano situado a cierta distancia de la superficie; muchas veces se acepta que ese plano coincide con el de Stern. Al moverse la región compacta de la doble capa con la partícula, la respuesta del potencial ζ a la fuerza iónica y a la quimisorción de aniones y cationes suele ser opuesta a la respuesta de ψ_0 a los mismos factores. De cualquier manera, la medición de movilidades electroforéticas es una poderosa herramienta de control de proceso. Por ejemplo, los fenómenos de coagulación están controlados por el potencial en el plano de Stern más que por ψ_0 .

5. PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES: ESTABILIDAD, TOXICIDAD Y COSTOS

5.1. Corrosión y fotocorrosión

La Tabla I muestra los semiconductores de banda prohibida ancha más importantes para nuestros fines.

Semiconductor	TiO ₂ (rutilo)	TiO ₂ (anatasa)	ZnO	α -Fe ₂ O ₃	α -ZnS	CdS	ZnSe
E_g / eV	3,03	3,20	3,35	2,2	3,68	2,43	2,58
$-\Delta G_f / kJ mol^{-1}$	889,406	883,266	320,5	743,523	201,3	156,5	163,0

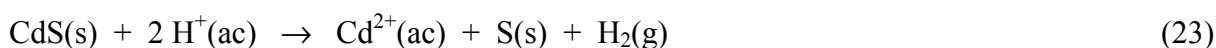
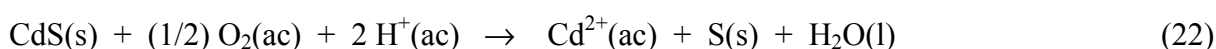
Tabla I. Ancho de banda prohibida y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.

Todos estos compuestos son del tipo MX_n, donde M es un metal en estado de oxidación positivo y X es un calcógeno (elemento del grupo 16 de la Tabla Periódica), en estado de oxidación -2. Los semiconductores comunes no incluidos, y muy usados en electrónica, como Si, Se, Ge, GaAs o InP tienen valores demasiado pequeños de ancho de banda prohibida y, además, son poco estables en contacto con agua.

Desde el punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Tabla I frente a la descomposición en sus elementos, ecuación (21), es alta, como lo indican los valores de las energías de Gibbs de formación.

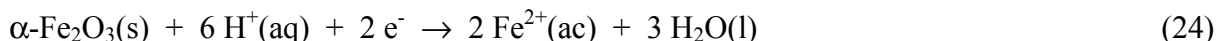


En cambio, las estabilidades frente al agua son muy variables. Los sulfuros y seleniuros son altamente sensibles a la oxidación, ya sea por acción de oxidantes disueltos, o inclusive por la acción oxidante del propio solvente, especialmente en medio ácido. Los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables frente a la oxidación.



Los iones metálicos del semiconductor pueden también participar en reacciones redox. La reducción neta a metal elemental es en general desfavorable. Sin embargo, aquellos iones que pueden tomar más de un estado de oxidación relativamente estable, son susceptibles a la

descomposición redox. Por ejemplo, el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede disolverse por acción de reductores. La semirreacción (24) se completa con la semirreacción de oxidación del reductor disuelto:



Todas estas reacciones de semiconductores de banda prohibida ancha involucran cesión hacia la solución de electrones desde la banda de valencia o de huecos desde la banda de conducción. La factibilidad de este tipo de reacción depende de la posición relativa de estas bandas con respecto a las cuplas redox disueltas. Las transferencias de electrones deben tener lugar hacia niveles de menor energía, y la de huecos hacia niveles de mayor energía. La Figura 12 ilustra estas reacciones. Los semiconductores sensibles a este tipo de degradación serán pues los que tengan bandas de valencia altas en energía, o bandas de conducción bajas en energía, en relación con la posición de las cuplas redox de las especies disueltas y del agua. Para semiconductores de banda ancha, es difícil que ambas condiciones ocurran simultáneamente, pero la mayoría de los mismos son susceptibles en cierto grado a una de las dos formas de corrosión (reductiva u oxidativa).

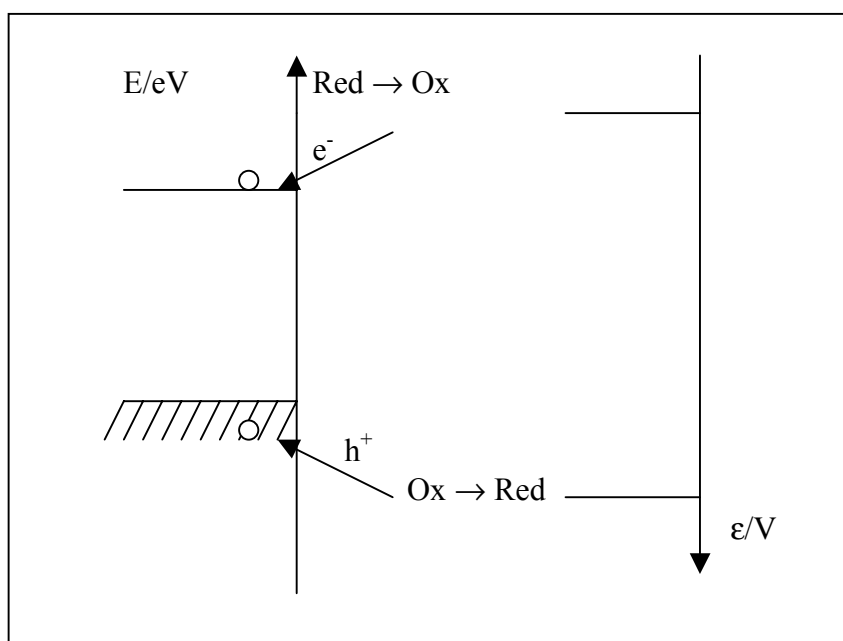


Figura 12. Posibles modos de ataque redox a un semiconductor a oscuras: inyección de electrones en la banda de conducción por un reductor muy poderoso, o inyección de un hueco en la banda de valencia por un oxidante muy enérgico.

A oscuras, existe todavía otro tipo de corrosión, que no implica una reacción redox neta: la disolución ácida, ilustrada en la ecuación (25) para el caso del ZnO:



La energía de Gibbs asociada a estas reacciones depende de la solubilidad de los óxidos y de la tendencia a la hidrólisis de los cationes. El tema puede consultarse en detalle en [22]. Los iones de alta relación carga a radio, como el Ti(IV), se hidrolizan con mucha facilidad y forman óxidos altamente insolubles, excepto en condiciones extremas de pH. En cambio, los iones de menor carga a radio, como el Zn^{2+} , se hidrolizan menos y forman óxidos más solubles. En estos casos, la compatibilidad con soluciones ácidas depende de consideraciones cinéticas. Sólo si el óxido se disuelve muy lentamente, puede en principio ser útil. La solubilidad de los semiconductores limita también su uso en medios muy alcalinos, ya que las

curvas de solubilidad en función del pH normalmente pasan por un mínimo a un valor intermedio. La Figura 13 muestra una curva de solubilidad típica.

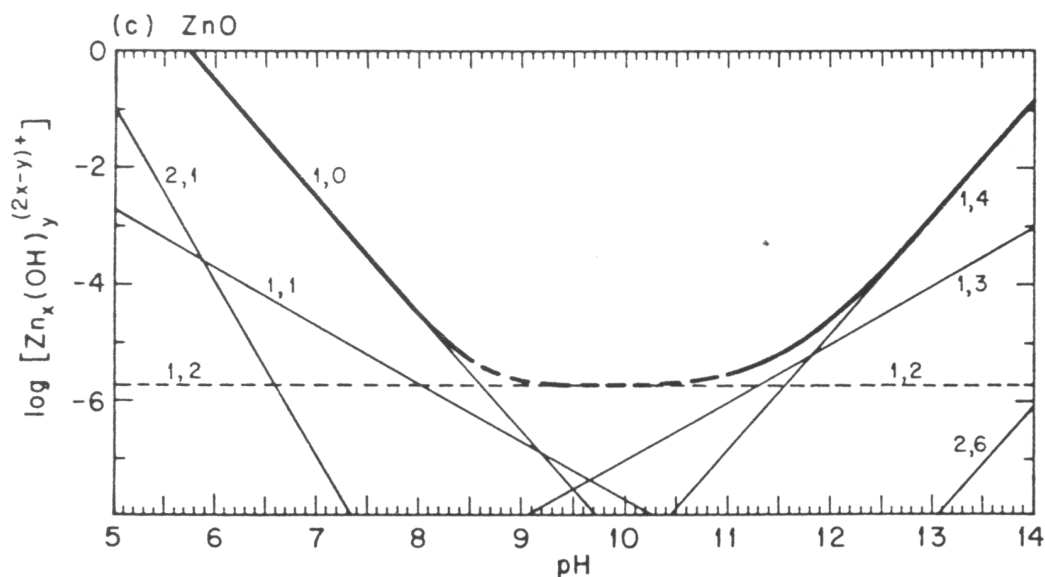


Figura 13. Solución saturada con ZnO. La curva gruesa es la concentración total de zinc en solución; el mínimo está punteado por la poca información disponible sobre la especie $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Las líneas delgadas corresponden a la concentración de las especies $\text{Zn}_x(\text{OH})_y^{+(2x-y)}$. Tomado de [20].

La activación del semiconductor por absorción de luz y generación de un par electrón-hueco altera fuertemente sus propiedades redox. El semiconductor excitado es un reductor más energético que el semiconductor a oscuras, y al mismo tiempo es también un oxidante más energético. El origen de este fenómeno es la participación en las reacciones de transferencia de carga de los portadores minoritarios: e_{bc}^- y h_{bv}^+ . Las cuplas redox disueltas capaces de participar en la transferencia de carga tienen ahora requisitos mucho menos drásticos. Cualquier oxidante situado por encima de la banda de valencia, y cualquier reductor situado por debajo de la banda de conducción pueden intercambiar cargas. Este fenómeno, que es la base misma de la fotocatalisis heterogénea, en muchos casos conduce a la fotocorrosión, y limita el uso práctico del semiconductor.

Las reacciones de intercambio de e_{bc}^- y h_{bv}^+ ocurren en forma independiente, y conducen a una oxidación o reducción del semiconductor. Por ejemplo, la oxidación de los iones O^{2-} y la reducción de los iones M^{2+} , pueden conducir a la descomposición del semiconductor:



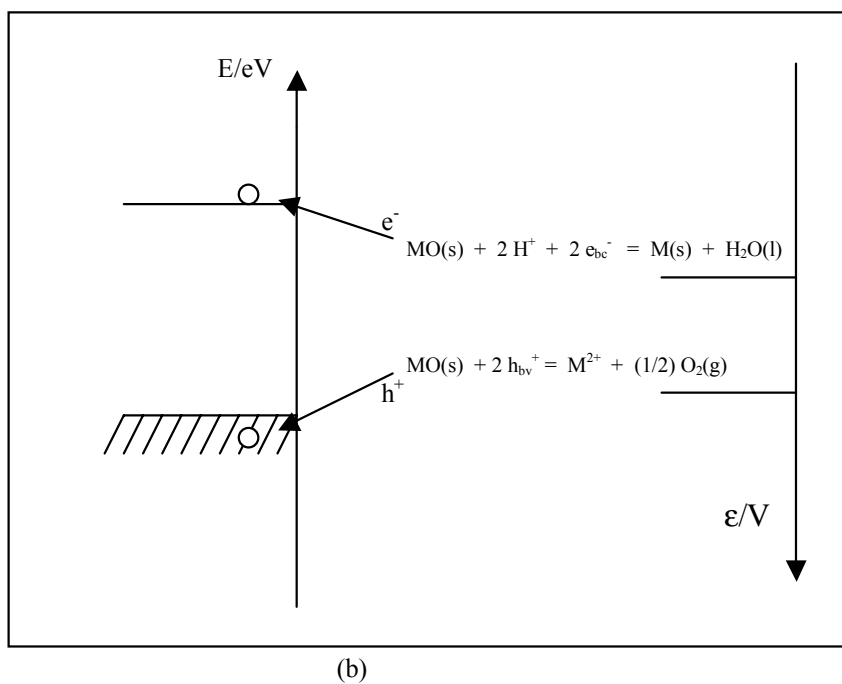
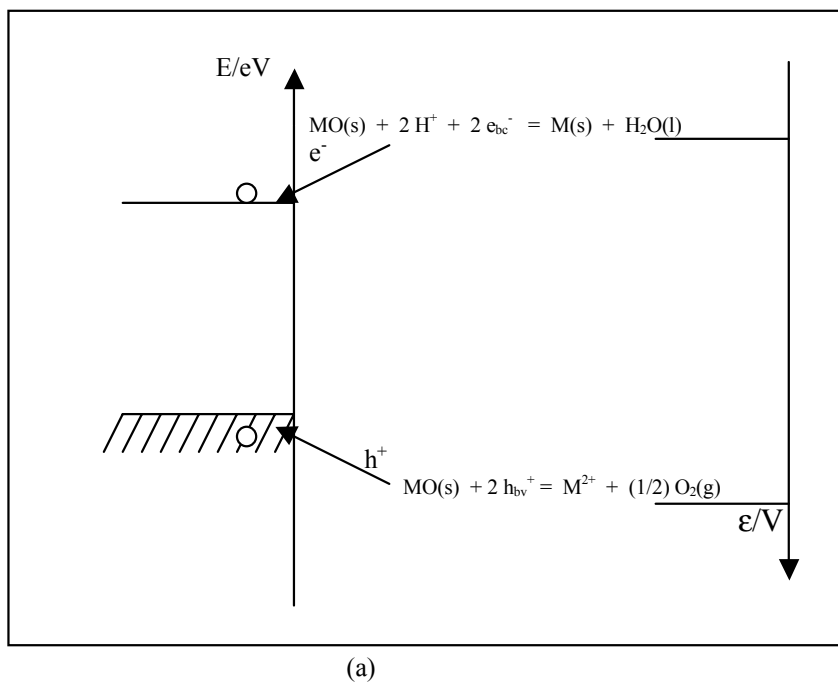
La ecuación (26) no es más que un caso especial de la ecuación (21). La energía de la luz provee la fuerza impulsora para descomponer el semiconductor.

La reducción de $\text{M}^{2+}(\text{s})$ y la oxidación de $\text{O}^{2-}(\text{s})$ son fenómenos independientes, caracterizadas por valores de potencial redox ϵ_{red} y ϵ_{ox} . Si estas reacciones van acompañadas por el pasaje a solución de la especie formada, ocurrirá la fotocorrosión. Las semiecuaciones de descomposición reductiva y oxidativa son:



Basta con que alguna de estas dos semirreacciones sea muy espontánea, para generar condiciones adecuadas para que la otra la acompañe (para mayores detalles, ver [23]). La

Figura 14 ilustra los cuatro casos posibles: (i) tanto la descomposición catódica (27) como la anódica (28) son termodinámicamente desfavorables; (ii) ambas son favorables; (iii) la descomposición catódica es favorable, pero la anódica no lo es; (iv) la descomposición anódica es favorable, pero la catódica no lo es. El material es fotoestable únicamente en el caso (i); es decididamente fotocorroíble en el caso (ii), y sensible a la fotocorrosión en mayor o en menor grado en los casos (iii) y (iv).



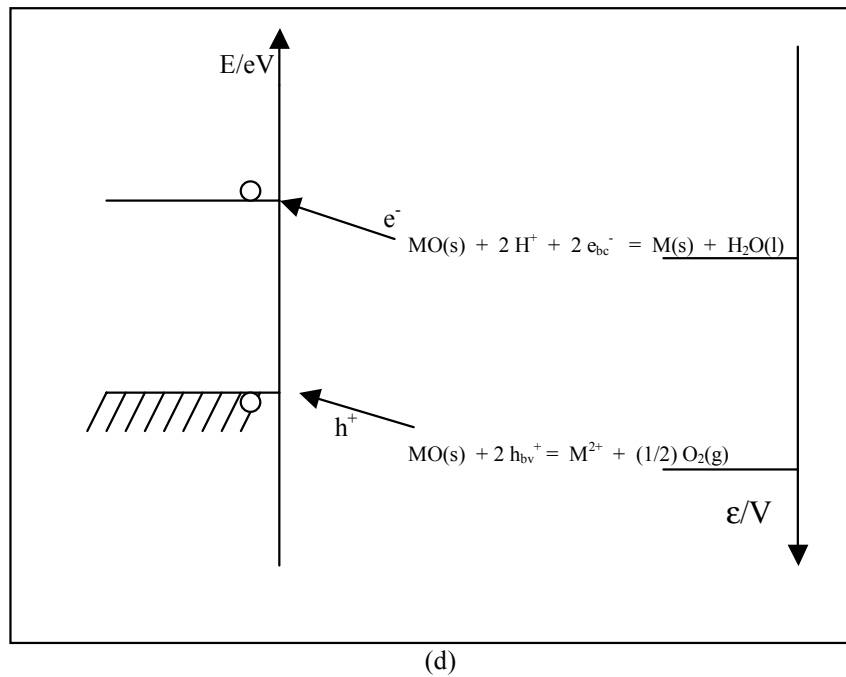
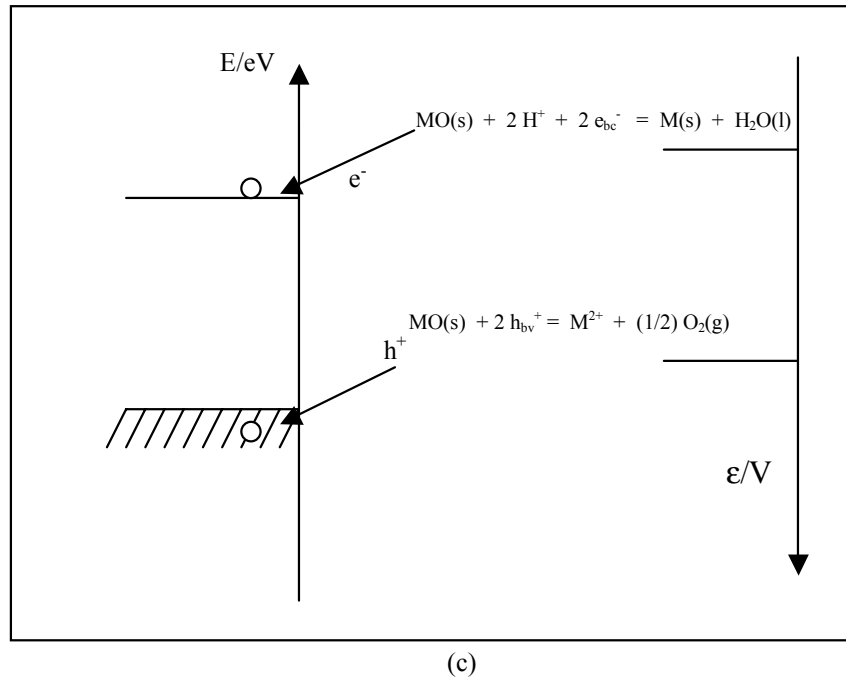


Figura 14. Fotocorrosión de un semiconductor de banda prohibida ancha: (a) material estable; (b) material inestable anódica y catódicamente; (c) material inestable catódicamente; (d) material inestable anódicamente.

La semiecuación (28) muestra la evolución irreversible de oxígeno gaseoso, que conduce a la degradación. La semireacción (27) puede volverse irreversible por reacción de

M(s) con el agua, ya que los metales involucrados son en general electropositivos y pueden desplazar al hidrógeno del agua:



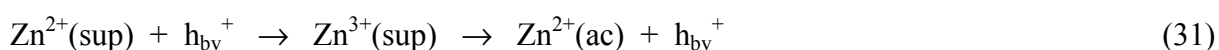
Esta reacción hace irreversible a la descomposición catódica. Los únicos materiales estables frente a la fotocorrosión son aquellos en los que los iones metálicos reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones óxido oxidados, regenerando el óxido metálico. Alternativamente, tanto los h_{bv}^+ como los e_{bc}^- pueden ser capturados eficientemente por reductores y oxidantes disueltos, impidiendo su uso para la reacción de descomposición del catalizador. Estas condiciones constituyen en realidad un límite ideal, y sólo contados materiales se aproximan a él.

El dióxido de titanio es resistente a la fotocorrosión catódica pero no a la anódica (Figura 14d). En principio, los electrones de la banda de conducción podrían reducir a los iones H^+ (el potencial redox de la cupla H^+/H_2 es mayor que el potencial redox de la banda de conducción), por lo que el TiO_2 podría descomponerse con liberación de oxígeno proveniente del sólido y de hidrógeno proveniente del agua. Sin embargo, la ecuación de descomposición anódica (30) se ve inhibida porque en su reemplazo se oxida el agua, reacción de potencial más favorable.



Si bien no se puede evitar completamente la fotocorrosión del dióxido de titanio, es factible disminuirla a niveles insignificantes desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador. Gracias a esta posibilidad, se puede usar el TiO_2 en fotocatálisis en general y en la descomposición de agua en particular (para obtener H_2 y O_2).

En medio ácido, el ZnO tampoco es resistente a la fotocorrosión anódica. A diferencia del TiO_2 , no puede ser protegido por la oxidación del agua. Como resultado de la corrosión, el ZnO se disuelve, con formación simultánea de H_2O_2 como producto principal de la oxidación del agua y de la reducción de O_2 :



En medio básico el ZnO se vuelve estable a la fotocorrosión; en lugar de la ecuación (30), se genera oxígeno como producto de la captura de huecos por los iones OH^- , ecuación (33):



Finalmente, el CdS es susceptible de fotocorrosión anódica y catódica (Figura 14b), y este material es de escasa utilidad para fotocatálisis.

Las condiciones ilustradas en la Figura 14 son sensibles a la composición del medio acuoso, en particular a la presencia de aniones complejantes de los cationes metálicos. La posición de los niveles varía sensiblemente en estos casos, y el resultado práctico puede ser la aparición de la fotocorrosión. Un ejemplo bien conocido lo constituye la influencia de los iones cloruro sobre la fotocorrosión del ZnO. En el caso del dióxido de titanio, se ha informado un efecto importante de los iones sulfato en medios fuertemente ácidos.

Cuadro IV. Criterios para la selección de un material base para fotocatalizadores.

- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica (superior a 2 V vs ENH).
- Activación con radiación que caiga dentro del intervalo *luz visible-UV cercano*, para poder aprovechar la luz solar.
- Resistencia a la fotocorrosión
- Baja toxicidad (necesario pues siempre existe un cierto grado de fotocorrosión)
- Catálisis de la reacción de reducción de oxígeno

AGRADECIMIENTOS

SAB y RJC agradecen la financiación de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT TX-002) y de la Agencia de promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT 4438). MAB agradece subsidios de CNEA (P5), CONICET y ANPCyT. SAB y MAB son miembros de CONICET.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisensky y W.R. Robinson, "General Chemistry, A Materials Science Companion"; American Chemical Society, Washington DC, 1993.
- [2]. R. Hoffmann, "Solids and Surfaces", VCH Publishers, 1988.
- [3]. L. Smart y E. Moore Addison, "Química del estado Sólido: Una introducción", Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA, 1995.
- [4]. P.A. Cox, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids" Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- [5]. N.S. Lewis, M.L. Rosenbluth, "Photocatalysis, Fundamentals and Applications"; N. Serpone, E. Pelizzetti, Caps. 3 y 4, Eds.; John Wiley, New York, 1989.
- [6]. A.J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13061, (1996).
- [7]. J.B. Goodenough, *Les oxides des Metaux de Transition*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
- [8]. A.T. Paxton, L. Thiên-Nga, *Phys. Rev. B.* **57**, 1579 (1998).
- [9]. J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", 2ª edición, Cap. 3, Dover, New York, 1975.
- [10]. C. K. Seeger, "Semiconductor Physics", 6ª edición, Cap. 11, Springer-Verlag, Berlín, 1997.
- [11]. J. Rodríguez, M. Gómez, J. Edher, G. A. Niklasson y C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **365**, 120 (2000).
- [12]. K. Brandenburg, *Diamond- Visual Crystal Information System*. Version 2.1 (1999).
- [13]. A.E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S.A. Bilmes y M.A. Blesa, *Langmuir* **14**, 868 (1998).
- [14]. M.A. Blesa, P.J. Morando y A.E. Regazzoni, *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1994).
- [15]. H. Reis, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3783 (1985).
- [16]. H. Z. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 263 (1975).
- [17]. F. Z. Lohmann, *Naturforsch.*, **22A**, 843 (1967).
- [18]. R. Memming, "Photoelectrochemical Solar Energy Conversion" *Topics in Current Chemistry* **143** Springer Verlag, Berlin 1988.
- [19]. R. Rodríguez, A.E. Regazzoni y M.A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 122 (1996).
- [20]. P.C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Science*, Marcel Dekker, 1977.
- [21]. M.A. Blesa, A.D. Weisz, P.J. Morando, J.A. Salfity, G.E. Magaz y A.E. Regazzoni, *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 31 (2000).
- [22]. C. F. Baes Jr. y R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley y Sons Editores, NY., 1976.
- [23]. V. Yu. Pleskov y Yu. Ya. Gurichev, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, New York, (1986).