



mr
manual de referencia

QUÍMICA

PRINCIPIOS DE FOTOELECTROQUÍMICA

Ramón Manuel Fernández Domene | Rita Sánchez Tovar
Bianca Lucas Granados | José García Antón



Editorial
Universitat Politècnica
de València

QUÍMICA

Principios de Foelectroquímica

Ramón Manuel Fernández Domene

Rita Sánchez Tovar

Bianca Lucas Granados

José García Antón

2018



Editorial

Universitat Politècnica
de València

Colección *Manual de Referencia*

Los contenidos de esta publicación han sido evaluados mediante el sistema *doble ciego*, siguiendo el procedimiento que se recoge en http://bit.ly/Evaluacion_Obras

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita: Fernández Domene, Ramón Manuel; Sánchez Tovar, Rita; Lucas Granados, Bianca; García Antón, José (2018). *Principios de Fotoelectroquímica*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de València

©Ramón Manuel Fernández Domene
Rita Sánchez Tovar
Bianca Lucas Granados
José García Antón

© 2018, Editorial Universitat Politècnica de València
venta: www.lalibreria.upv.es / Ref.: 6474_01_01_01

ISBN: 978-84-9048-717-4 (versión impresa)

ISBN: 978-84-9048-718-1 (versión electrónica)

La Editorial UPV autoriza la reproducción, traducción y difusión parcial de la presente publicación con fines científicos, educativos y de investigación que no sean comerciales ni de lucro, siempre que se identifique y se reconozca debidamente a la Editorial UPV, la publicación y los autores. La autorización para reproducir, difundir o traducir el presente estudio, o compilar o crear obras derivadas del mismo en cualquier forma, con fines comerciales/lucrativos o sin ánimo de lucro, deberá solicitarse por escrito al correo edicion@editorial.upv.es.

Índice

Capítulo 1. Introducción	9
1.1. El Sol y el espectro solar	11
1.2. Conversión de luz solar en energía útil	13
1.3. Bibliografía.....	16
Capítulo 2. Propiedades electrónicas de los semiconductores	17
2.1. Teoría de bandas de energía. Estructura de bandas en semiconductores	17
2.2. Portadores de carga en semiconductores.....	21
2.3. Química de defectos	25
2.3.1. Ejemplos de ecuaciones de defectos.....	27
2.3.2. Niveles de energía de especies dopantes	32
2.4. Bibliografía	34
Capítulo 3. La interfase semiconductor/electrolito en el equilibrio	35
3.1. Interfase entre un electrodo conductor (metal) y un electrolito	35
3.1.1. Capacitancia y carga de un electrodo metálico (conductor)...	35
3.1.2. Breve descripción de la doble capa eléctrica.....	36
3.1.3. Modelos para la estructura de la doble capa eléctrica	38
3.2. Región de carga espacial y doblado de bandas de energía en semi- conductores.....	47
3.2.1. Distribución de carga en la capa de carga espacial semiconductora	47
3.2.2. Comportamiento capacitivo de la interfase semiconductor/electrolito	54
3.2.3. Influencia del potencial aplicado sobre los niveles de energía	56
3.2.4. Dependencia de los bordes de banda con el pH.....	58
3.2.5. El potencial de banda plana, U_{FB} . Análisis de Mott-Schottky.	59
3.3. Estados superficiales	61
3.4. Bibliografía	63

Capítulo 4. Procesos de transferencia de carga en oscuridad	65
4.1. Transferencia de carga en el equilibrio	66
4.2. Características corriente-potencial de la unión semiconductor/electrolito en oscuridad	68
4.3. Procesos en oscuridad mediados por estados superficiales o por recombinación en la región de carga espacial.....	74
4.4. Bibliografía.....	75
Capítulo 5. Absorción de luz en el semiconductor	77
5.1. Generación de portadores de carga	78
5.2. Recolección de portadores de carga	81
5.3. Cuasi-niveles de Fermi.....	84
5.4. Comportamiento fotocorriente-potencia	86
5.5. Propiedades de conversión de energía.....	88
5.6. Bibliografía.....	92
Capítulo 6. Celdas fotoelectroquímicas.....	93
6.1. Tipos de celdas fotoelectroquímicas	94
6.2. Fotoelectrólisis del agua (water splitting)	95
6.2.1. La sociedad del hidrógeno.....	97
6.2.2. Fotoelectrólisis del agua en una celda FEQ.....	99
6.2.3. Adición de compuestos químicos para mejorar la producción de H ₂	101
6.2.4. Eficiencia de la fotoelectrólisis del agua en una celda FEQ....	102
6.3. Degradación de contaminantes orgánicos	108
6.3.1. Mecanismo del proceso fotoelectrocatalítico	109
6.4. Diferentes configuraciones de celdas fotoelectroquímicas	112
6.4.1. Configuraciones de los fotoelectrodos.....	112
6.4.2. Sistemas polarizados y no polarizados	114
6.4.3. Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, dye sensitised solar cells).....	116
6.5. Bibliografía.....	117

Capítulo 7. Estrategias de diseño de fotoelectrodos semiconductores	119
7.1. Propiedades funcionales clave de los fotoelectrodos	120
7.1.1. Anchura de banda prohibida, E_g	120
7.1.2. Potencial de banda plana, U_{FB}	122
7.1.3. Resistencia eléctrica	123
7.1.4. Estructura de defectos en el seno del semiconductor	124
7.1.5. Estructura de defectos en la superficie del semiconductor y centros activos relacionados	125
7.1.6. Electrodo nanoestructurado	125
7.1.7. Resistencia a la corrosión y a la fotocorrosión	127
7.2. Principales fuentes de las pérdidas de energía	128
7.3. Tres óxidos semiconductores de tipo n. Una visión preliminar	129
7.4. Bibliografía	131

Nomenclatura

En esta sección se recogen todos los símbolos usados a lo largo del presente documento. En fotoelectroquímica, se emplea tanto terminología electroquímica como terminología basada en física del estado sólido y física de semiconductores, y con cierta frecuencia, en cada una de estas disciplinas se usan diferentes símbolos para definir las mismas cantidades. Es por esto que se hace necesario normalizar la nomenclatura empleada en fotoelectroquímica, así como realizar un ordenamiento metódico de la misma.

A	Área expuesta del electrodo (cm^2).
A'	Absorbancia.
$APCE$	Eficiencia de conversión de fotón absorbido a corriente (rendimiento cuántico interno, η).
B	Constante de proporcionalidad en la relación α vs λ (ecuación (5.3)).
C	Capacitancia o capacidad de un condensador (F ó $F \text{ cm}^{-2}$).
C_a	Concentración de la material absorbente (mol l^{-1}).
C_D	Capacitancia de la carga difusa de Guoy-Chapman (F ó $F \text{ cm}^{-2}$).
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa eléctrica (F ó $F \text{ cm}^{-2}$).

C_H	Capacitancia de la capa de Helmholtz (F ó F cm ⁻²).
C_{Ox}	Concentración de los aceptores del electrolito en la superficie del semiconductor (cm ⁻³).
C_{Red}	Concentración de los donantes del electrolito en la superficie del semiconductor (cm ⁻³).
C_{SC}	Capacitancia de la capa o región de carga espacial de un semiconductor (F ó F cm ⁻²).
C_i	Concentración del ión i en un electrolito (mol l ⁻¹).
C^*	Concentración en el seno de un electrolito simétrico (mol l ⁻¹).
c	Velocidad de la luz en el vacío (3 · 10 ⁸ m s ⁻¹).
D_p	Coefficiente de difusión de los huecos (cm ² s ⁻¹).
d	Espacio entre las placas de un condensador (nm).
$(-dC/dt)$	Velocidad de desaparición de un contaminante determinado.
$(-dn/dt)$	Velocidad neta de transferencia de electrones desde el semiconductor hacia el electrolito.
E	Energía ¹ (eV)
E_C	Nivel de energía del borde inferior de la banda de conducción (eV).
E_F	Nivel o energía de Fermi (eV).
$E_{F,redox}$	Nivel de Fermi del electrolito redox (eV).
$E_{F,n}^*$	Cuasi-nivel de Fermi de los electrones.
$E_{F,p}^*$	Cuasi-nivel de Fermi de los huecos.
E_g	Anchura de banda prohibida (band gap) (eV).
$E_{n,d}$	Energía libre de la reacción de reducción (7.3b) expresada para un electrón.
$E_{p,d}$	Energía libre de la reacción de oxidación (7.3a) expresada para un hueco.

¹ A lo largo de este documento se ha seleccionado el símbolo E para definir la energía, ya que es el que se usa comúnmente en física del estado sólido. No obstante, esta elección está en conflicto con la terminología electroquímica, en donde E es normalmente un potencial. Para ello, se ha seleccionado un símbolo alternativo para el potencial y las diferencias de potencial (ver Nota 2).

E_{per}	Energía perdida por molécula involucrada en el proceso global de conversión de energía lumínica en energía química.
E_{SS}	Nivel de energía de los estados superficiales (eV).
E_t	Nivel de energía de las “trampas” existentes en la región de carga espacial de un semiconductor (eV).
E_V	Nivel de energía del borde superior de la banda de valencia (eV).
e	Carga de un electrón ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).
F	Constante de Faraday (96485,34 C mol ⁻¹).
f	Factor de llenado.
h	constante de Planck ($6,26 \cdot 10^{-34}$ J s)
I	Corriente de transferencia de electrones interfacial (A).
I_{ph}	Corriente de los portadores minoritarios al iluminar el semiconductor (fotocorriente, A).
i_{ph}	Densidad de fotocorriente (A cm ⁻¹).
I_{sc}	Corriente neta en cortocircuito (A).
I_0	Corriente de intercambio (A).
$IPCE$	Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente (rendimiento cuántico externo).
i_{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito (A cm ⁻²).
K	Constante igual a $eA k_{et} C_{Ox}$.
k	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹ ó $8,617 \cdot 10^{-5}$ eV K ⁻¹).
k_{et}	Coefficiente cinético para la transferencia de electrones entre un semiconductor y un electrolito, en oscuridad, según la reacción (4.1) (cm ⁴ s ⁻¹).
k_{et}^{-1}	Coefficiente cinético para la reacción inversa a (4.1) (cm ⁴ s ⁻¹).
L	Longitud de difusión de portadores de carga (nm).
L_D	Longitud de Debye (nm).
L_p	Longitud de difusión de huecos (nm).
L_λ	Profundidad de penetración óptica (nm).

l	Longitud atravesada por la luz en un medio determinado (nm).
m	Constante en la relación α vs λ (ecuación (5.3)) que depende de la naturaleza de la transición óptica.
m_e^*	Masa efectiva de los electrones.
m_h^*	Masa efectiva de los huecos.
N_A	Concentración de átomos o especies aceptoras de electrones en un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
N_{Av}	Número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
N_C	Densidad de estados efectiva en el borde inferior de la banda de conducción (cm^{-3}).
N_D	Concentración de átomos o especies donantes de electrones en un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
N_E	Número de fotones utilizado para la generación de pares electrón-hueco.
N_T	Número total de fotones absorbidos por el fotoelectrodo.
N_V	Densidad de estados efectiva en el borde superior de la banda de valencia (cm^{-3}).
n	Concentración de electrones en el equilibrio en un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
$n(x)$	Concentración de electrones en el interior de la región de carga espacial de un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
n_b	Concentración de electrones en el seno de un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
n_i	Concentración de electrones en el equilibrio en un semiconductor intrínseco (cm^{-3}).
n_s	Concentración de electrones en la superficie de un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
n_{so}	Concentración de electrones en el equilibrio en la superficie de un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
n_0	Concentración en el equilibrio de electrones en el semiconductor, en oscuridad (cm^{-3}).
n^0	Población de iones en el seno de un electrolito (iones Γ^1).

P	Potencia (W).
P_{in}	Potencia solar incidente sobre el electrodo semiconductor (W).
P_{max}	Potencia máxima (W).
P_t	Densidad de potencia de iluminación ($W\ cm^{-2}$).
p	Concentración de huecos en el equilibrio en un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
$p(x)$	Concentración de huecos en el interior de la región de carga espacial de un semiconductor extrínseco (cm^{-3}).
p_i	Concentración de huecos en el equilibrio en un semiconductor intrínseco (cm^{-3}).
p_0	Concentración en el equilibrio de huecos en el semiconductor, en oscuridad (cm^{-3}).
Q	Carga neta total entre el seno del electrolito (neutro) y un punto x dado en el interior de la región de carga espacial de un semiconductor (C).
Q_{SC}	Carga neta total en la región de carga espacial de un semiconductor (C).
q	Carga almacenada en un condensador (C).
q^E	Carga en la zona del electrolito (C).
q^M	Carga en la superficie de un electrodo conductor (C).
R	Resistencia (Ω).
R_{H2}	Velocidad de producción de hidrógeno en su estado estándar por unidad de área del fotoelectrodo ($mol\ s^{-1}$).
T	Temperatura absoluta (K).
T'	Transmitancia.
U	Diferencia de potencial en un electrodo o a través de un condensador (V) ² .
U_A	(Diferencia de) potencial aplicado al electrodo externamente (V).
U_{FB}	(Diferencia de) potencial de banda plana (V).

² En el presente documento, para evitar una confusión a usar el término E para expresar energía, se ha adoptado el símbolo ϕ para potenciales absolutos, y U y $\Delta\phi$ para diferencias de potencial de electrodo y diferencias de potencial locales, respectivamente.

U_{ph}	(Diferencia de) potencial a circuito abierto, o fotopotencial, generado al iluminar un electrodo semiconductor (V).
U_{redox}	(Diferencia de) potencial de un par redox (V).
U_T	(Diferencia de) potencial de electrodo (V).
$U^0_{H_2}$	(Diferencia de) potencial estándar para la reacción de evolución del hidrógeno (V).
$U^0_{O_2}$	(Diferencia de) potencial estándar para la reacción de evolución del oxígeno (V).
U^0_{rev}	(Diferencia de) potencial reversible estándar para una reacción de fotoelectrólisis (V).
W	Espesor de la región de carga espacial (nm).
x_1	Distancia desde la superficie del electrodo hasta el plano interior de Helmholtz (nm).
x_2	Distancia desde la superficie del electrodo hasta el plano exterior de Helmholtz (nm).
y	Número de electrones o huecos intercambiados en las reacciones (7.3a) y (7.3b).
Z_i	Número de carga del ión i en un electrolito.
z	Carga de un ión (C).
α	Coefficiente de absorción de un material (m^{-1}).
ΔG	Incremento de energía libre de Gibbs ($kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
ΔG_a	Incremento de energía libre de Gibbs en el ánodo ($kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
ΔG_c	Incremento de energía libre de Gibbs en el cátodo ($kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
ΔG^0	Incremento de energía libre de Gibbs estándar ($kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
Δn	Concentración adicional de electrones creados al iluminar la superficie del semiconductor (cm^{-3}).
Δp	Concentración adicional de huecos creados al iluminar la superficie del semiconductor (cm^{-3}).
$\Delta\sigma$	Conductividad eléctrica de un fotoelectrodo ($S\ cm^{-1}$).
$\Delta\mu_x$	Potencial químico de los estados excitados con respecto al nivel base.

Para seguir leyendo haga click aquí