



**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](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  
*distribución:* [www.lalibreria.upv.es](http://www.lalibreria.upv.es) / Ref.: 0725\_03\_01\_01

Imprime: Byprint Percom, sl

ISBN: 978-84-9048-717-4

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](mailto:edicion@editorial.upv.es).

Impreso en España

# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>9</b>
1.1. El Sol y el espectro solar .....	11
1.2. Conversión de luz solar en energía útil .....	13
1.3. Bibliografía.....	16
<b>Capítulo 2. Propiedades electrónicas de los semiconductores .....</b>	<b>17</b>
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
<b>Capítulo 3. La interfase semiconductor/electrolito en         el equilibrio .....</b>	<b>35</b>
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

<b>Capítulo 4. Procesos de transferencia de carga en oscuridad .....</b>	<b>65</b>
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
<b>Capítulo 5. Absorción de luz en el semiconductor .....</b>	<b>77</b>
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
<b>Capítulo 6. Celdas fotoelectroquímicas.....</b>	<b>93</b>
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 <sub>2</sub> .....	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

---

<b>Capítulo 7. Estrategias de diseño de fotoelectrodos semiconductores .....</b>	<b>119</b>
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 ( $\text{cm}^2$ ).
$A'$	Absorbancia.
$APCE$	Eficiencia de conversión de fotón absorbido a corriente (rendimiento cuántico interno, $\eta$ ).
$B$	Constante de proporcionalidad en la relación $\alpha$ vs $\lambda$ (ecuación (5.3)).
$C$	Capacitancia o capacidad de un condensador (F ó $\text{F cm}^{-2}$ ).
$C_a$	Concentración de la material absorbente ( $\text{mol l}^{-1}$ ).
$C_D$	Capacitancia de la carga difusa de Guoy-Chapman (F ó $\text{F cm}^{-2}$ ).
$C_{dl}$	Capacitancia de la doble capa eléctrica (F ó $\text{F cm}^{-2}$ ).

$C_H$	Capacitancia de la capa de Helmholtz (F ó F cm <sup>-2</sup> ).
$C_{Ox}$	Concentración de los aceptores del electrolito en la superficie del semiconductor (cm <sup>-3</sup> ).
$C_{Red}$	Concentración de los donantes del electrolito en la superficie del semiconductor (cm <sup>-3</sup> ).
$C_{SC}$	Capacitancia de la capa o región de carga espacial de un semiconductor (F ó F cm <sup>-2</sup> ).
$C_i$	Concentración del ión i en un electrolito (mol l <sup>-1</sup> ).
$C^*$	Concentración en el seno de un electrolito simétrico (mol l <sup>-1</sup> ).
$c$	Velocidad de la luz en el vacío (3 · 10 <sup>8</sup> m s <sup>-1</sup> ).
$D_p$	Coefficiente de difusión de los huecos (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ).
$d$	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 <sup>1</sup> (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.

---

<sup>1</sup> 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 <sup>-1</sup> ).
$f$	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 <sup>-1</sup> ).
$I_{sc}$	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 <sup>-2</sup> ).
$K$	Constante igual a $eAk_{et}C_{Ox}$ .
$k$	Constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup> ó $8,617 \cdot 10^{-5}$ eV K <sup>-1</sup> ).
$k_{et}$	Coefficiente cinético para la transferencia de electrones entre un semiconductor y un electrolito, en oscuridad, según la reacción (4.1) (cm <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> ).
$k_{et}^{-1}$	Coefficiente cinético para la reacción inversa a (4.1) (cm <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> ).
$L$	Longitud de difusión de portadores de carga (nm).
$L_D$	Longitud de Debye (nm).
$L_p$	Longitud de difusión de huecos (nm).
$L_\lambda$	Profundidad de penetración óptica (nm).

$l$	Longitud atravesada por la luz en un medio determinado (nm).
$m$	Constante en la relación $\alpha$ vs $\lambda$ (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 ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$N_{Av}$	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 ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$N_D$	Concentración de átomos o especies donantes de electrones en un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$N_E$	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 ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n$	Concentración de electrones en el equilibrio en un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n(x)$	Concentración de electrones en el interior de la región de carga espacial de un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_b$	Concentración de electrones en el seno de un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_i$	Concentración de electrones en el equilibrio en un semiconductor intrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_s$	Concentración de electrones en la superficie de un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_{so}$	Concentración de electrones en el equilibrio en la superficie de un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_0$	Concentración en el equilibrio de electrones en el semiconductor, en oscuridad ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n^0$	Población de iones en el seno de un electrolito (iones $\Gamma^1$ ).

---

$P$	Potencia (W).
$P_{in}$	Potencia solar incidente sobre el electrodo semiconductor (W).
$P_{max}$	Potencia máxima (W).
$P_t$	Densidad de potencia de iluminación ( $W\text{ cm}^{-2}$ ).
$p$	Concentración de huecos en el equilibrio en un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$p(x)$	Concentración de huecos en el interior de la región de carga espacial de un semiconductor extrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$p_i$	Concentración de huecos en el equilibrio en un semiconductor intrínseco ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$p_0$	Concentración en el equilibrio de huecos en el semiconductor, en oscuridad ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$Q$	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 ( $\Omega$ ).
$R_{H2}$	Velocidad de producción de hidrógeno en su estado estándar por unidad de área del fotoelectrodo ( $\text{mol s}^{-1}$ ).
$T$	Temperatura absoluta (K).
$T'$	Transmitancia.
$U$	Diferencia de potencial en un electrodo o a través de un condensador ( $V$ ) <sup>2</sup> .
$U_A$	(Diferencia de) potencial aplicado al electrodo externamente (V).
$U_{FB}$	(Diferencia de) potencial de banda plana (V).

---

<sup>2</sup> En el presente documento, para evitar una confusión a usar el término  $E$  para expresar energía, se ha adoptado el símbolo  $\phi$  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 foto-electrólisis (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).
$\alpha$	Coefficiente de absorción de un material ( $m^{-1}$ ).
$\Delta G$	Incremento de energía libre de Gibbs ( $kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
$\Delta G_a$	Incremento de energía libre de Gibbs en el ánodo ( $kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
$\Delta G_c$	Incremento de energía libre de Gibbs en el cátodo ( $kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
$\Delta G^0$	Incremento de energía libre de Gibbs estándar ( $kJ\ mol^{-1}$ ó eV).
$\Delta n$	Concentración adicional de electrones creados al iluminar la superficie del semiconductor ( $cm^{-3}$ ).
$\Delta p$	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.

---

$\Delta\phi_b$	Diferencia de potencial entre el nivel de Fermi en el equilibrio y la banda de conducción en la interfase semiconductor/electrolito (altura de barrera, V).
$\Delta\phi_{GC}$	Diferencia de potencial en la capa difusa o de Guoy-Chapman (V).
$\Delta\phi_H$	Diferencia de potencial en la capa de Helmholtz (V).
$\Delta\phi_n$	Diferencia de potencial entre el nivel de Fermi en el equilibrio y la banda de conducción en el seno de un semiconductor (V).
$\Delta\phi_{SC}$	Diferencia de potencial en la región de carga espacial del semiconductor (V).
$\Delta\phi_T$	(Diferencia de) potencial de Galvani (V).
$\Delta\phi_0$	Diferencia de potencial a lo largo de la capa difusa o de Guoy-Chapman (V).
$\Delta\phi_1$	Diferencia de potencial en el plano interior de Helmholtz (V).
$\Delta\phi_2$	Diferencia de potencial en el plano exterior de Helmholtz (V).
$\epsilon_r$	Constante dieléctrica relativa de un medio determinado.
$\epsilon_0$	Constante dieléctrica o permitividad del vacío ( $8,85 \cdot 10^{-12}$ F m <sup>-1</sup> ).
$\eta$	Rendimiento cuántico interno (APCE).
$\eta_{an}$	Sobrepotencial anódico.
$\eta_{cat}$	Sobrepotencial catódico.
$\eta_d$	Rendimiento cuántico interno de degradación.
$\theta_{ab}$	Flux de fotones absorbidos por el fotoelectrodo (mol s <sup>-1</sup> ), por unidad de área.
$\theta_{in}$	Flux de fotones incidente (mol s <sup>-1</sup> ), por unidad de área.
$\theta(\lambda)$	Flujo total de fotones incidentes a una determinada $\lambda$ .
$\lambda$	Longitud de onda de los fotones (nm).
$\mu_e$	Movilidad de los electrones (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ).
$\mu_i$	Movilidad del ión i en un electrolito (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ).
$\mu_p$	Movilidad de los huecos (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ).
$\nu$	Frecuencia de los fotones (Hz).

$\xi$	Fuerza del campo eléctrico ( $V\text{ cm}^{-1}$ ).
$\rho(x)$	Densidad de carga total en la región de carga espacial ( $C\text{ cm}^{-3}$ ).
$\varsigma$	Coefficiente de extinción molar.
$\sigma$	Densidad de carga almacenada en un condensador ( $C\text{ cm}^{-2}$ ).
$\sigma^i$	Densidad de carga de los iones adsorbidos en el plano interior de Helmholtz ( $C\text{ cm}^{-2}$ ).
$\tau_p$	Tiempo de vida medio de los huecos (s).
$\varphi_c$	Eficiencia química.
$\varphi_F$	Eficiencia farádica.
$\varphi_g$	Eficiencia de irradiación solar.
$\varphi_{limit}$	Eficiencia limitante de un proceso de conversión de energía solar.
$\varphi_0$	Eficiencia global de conversión de energía solar.
$\psi$	Intensidad de luz transmitida (Cd).
$\psi_0$	Intensidad de luz incidente (Cd).
$\phi(x)$	Potencial local en el interior de la región de carga espacial de un semiconductor (V).
$\phi_M$	Potencial en la superficie de un metal (V).
$\phi_S$	Potencial en el seno de un electrolito (V).
$\phi_1$	Potencial en el plano interior de Helmholtz (V).
$\phi_2$	Potencial en el plano exterior de Helmholtz (V).

# Capítulo 1

## Introducción

La fotoelectroquímica estudia, en general, los procesos que ocurren bajo la influencia de la iluminación sobre cualquier electrodo inmerso en un electrolito. La parte más interesante de la fotoelectroquímica tiene que ver con la absorción de luz incidente en la banda de valencia de un semiconductor, lo que lleva a la excitación de los electrones presentes en dicha banda hacia la banda de conducción. La fotoelectroquímica tiene numerosas aplicaciones atractivas, como por ejemplo la rotura del agua en sus elementos fundamentales,  $\text{H}_2$  (g) y  $\text{O}_2$  (g) (lo que se conoce con el nombre en inglés de *water splitting*).

Tal y como se verá más adelante, la necesidad de eliminar la inyección de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera terrestre puede (y debe) conducir hacia un aumento en el uso de la energía solar, pero la variación diurna en este abastecimiento de energía implica que la energía tiene que almacenarse para su uso durante la noche en un medio limpio que permita su distribución económica a lugares distantes. Este medio limpio puede ser el hidrógeno, cuya transmisión, en estado gaseoso en conducciones, es más barata que la transmisión de electricidad si la distancia de transporte es superior a unos pocos cientos de kilómetros.

El hidrógeno empleado en una economía basada en la energía solar debe obtenerse a partir del agua si no se quiere expulsar  $\text{CO}_2$  a la atmósfera (si se quiere obtener el  $\text{H}_2$  a partir del reformado de metanol, este último debería obtenerse del  $\text{CO}_2$  atmosférico para evitar la continua acumulación de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, ya que en el proceso de reformado del metanol para obtener el  $\text{H}_2$  que se usará posteriormente en celdas de combustible, se genera también  $\text{CO}_2$ ). Una opción sería usar dispositivos fotovoltaicos para producir electricidad a partir de la energía solar y posteriormente electrolizar agua

con ella en una planta separada. Sin embargo, puede que exista una forma más barata de foto-electrolizar directamente el agua irradiando fotocatalizadores con luz solar, generando así hidrógeno del agua directamente en una planta.

La historia de la fotoelectroquímica de semiconductores empieza en el siglo XIX. Es difícil citar el primer trabajo en fotoelectroquímica, pero parece ser que fue el del científico francés Edmond Becquerel escrito en 1839, hace más de 170 años. Los experimentos de Becquerel se llevaron a cabo empleando dispositivos en estado líquido, no sólido (disoluciones que contenían un haluro de un metal) y, al iluminarlas, se producía una corriente entre dos electrodos de platino inmersos en el electrolito. En base al conocimiento científico actual, parece bastante probable que el “Efecto Becquerel” fuera, al menos en algunos casos, debido a un fotoeffecto interno en las películas de semiconductor. Algunos conceptos que sirvieron de base para el desarrollo de la fotoelectroquímica de semiconductores provienen de trabajos que tratan del comportamiento fotoelectroquímico de capas adsorbidas y metales oxidados. La fotoelectroquímica de semiconductores, como rama independiente, empezó a mediados de la década de 1950, cuando Brattain y Garrett consiguieron establecer relaciones entre las propiedades (foto)electroquímicas de semiconductores monocristalinos y las características especiales de su estructura electrónica. Al mismo tiempo, se empezó a fundamentar la rama usando los principios de la electroquímica teórica clásica. La escuela de A. N. Frumkin jugó un papel muy importante en este sentido.

Un avance fundamental en el desarrollo de la disciplina lo constituyeron los trabajos de Gerischer, quien propuso la teoría de la fotodescomposición de los electrodos semiconductores. Finalmente, el área recibió un fuerte impulso en la década de los 70, a raíz de que Fujishima y Honda demostraran la fotodescomposición del agua en hidrógeno y oxígeno. Usando una célula consistente en un semiconductor (dióxido de titanio) y un electrodo metálico sumergidos en un electrolito acuoso, se consiguió la conversión de luz en la energía química de los productos de reacción en los electrodos. El impacto de este trabajo se amplificó debido a la crisis energética de 1973.

En la actualidad, la investigación a nivel básico trata de esclarecer los fundamentos de la transferencia electrónica a través de la interfase semiconductor/electrolito. Partiendo del modelo inicial de Gerischer, se han estudiado diferentes sistemas, tales como los electrodos nanocristalinos, los sistemas con puntos cuánticos, las dispersiones de nanopartículas, etc. A su vez, se están tratando de optimizar los parámetros básicos que definen la eficiencia de los anteriores sistemas.

La fotoelectroquímica está íntimamente relacionada con la fotocatalisis heterogénea en disolución, en la actualidad ampliamente estudiada y extendida. En un proceso fotocatalítico, aunque no haya control del potencial del sistema, se produce un fenómeno de separación de cargas fotoinducido, que la fotoelectroquímica es capaz de explicar y

**Para seguir leyendo haga click aquí**