

SISTEMAS FOTOFÍSICO Y FOTOQUÍMICO CON SEMICONDUCTORES PARA LA CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR. UNA ACTUALIZACIÓN

PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL SYSTEMS WITH SEMICONDUCTORS FOR THE CONVERSION OF SOLAR ENERGY. A REVIEW

F. A. Filippin*¹ y H. J. Fasoli^{1,2}

¹*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca, Av. Belgrano 300 (4700), Catamarca, Argentina.*

²*Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias. Universidad Católica Argentina, Alicia M. de Justo 1500 (1107), Ciudad de Buenos Aires, Argentina.*

Recibido: 15/08/2020 ; Aceptado: 17/09/2020

Las fuentes de energía electroquímica constituyen una alternativa para reemplazar la tecnología basada en la quema de combustibles fósiles. En un sistema electroquímico la caída de potencial se extiende sobre una región muy estrecha en una interfase, creando campos eléctricos altos, por lo que hay buenas razones tecnológicas para estudiar interfasas semiconductor/electrolito. En la actualidad, una de las formas de utilizar los recursos renovables es mediante la tecnología fotovoltaica que convierte directamente la radiación solar en energía eléctrica. Esta tecnología se fabrica a partir de semiconductores, generalmente de silicio, siguiendo un procedimiento de elaboración extremadamente cuidadoso y costoso. Una opción para los dispositivos fotovoltaicos son las celdas fotoelectroquímicas. Estas celdas se elaboran por el contacto de un electrodo semiconductor con una solución, el cual puede ser fácilmente preparado y ofrece la posibilidad de una fabricación de bajo costo. La comprensión de cómo funcionan estos dispositivos requiere el conocimiento de las características de los semiconductores y de cómo estos materiales se comportan en contacto con una disolución electrolítica y bajo iluminación con luz solar. El presente trabajo describe, mediante una revisión actualizada, los principios y aplicaciones de electrodos semiconductores como componentes principales en una celda solar fotoelectroquímica (PEC, del inglés *photoelectrochemical cell*), para llevar a cabo reacciones químicas de interés tecnológico. Además, se discuten los elementos que se requieren para la mejora en el rendimiento y construcción de la PEC.

Palabras clave: interfase semiconductor/electrolito, celdas fotoelectroquímicas, electrodos semiconductores.

Electrochemical energy sources are an alternative to replace technology based on the burning of fossil fuels. In an electrochemical system the potential drop spreads over a very narrow region at an interphase, creating high electric fields. So, there are good technological reasons to study semiconductor / electrolyte interphases. Currently, one of the ways to use renewable resources is through photovoltaic technology that directly converts solar radiation into electrical energy. This technology is manufactured from semiconductors, generally silicon, following an extremely careful and expensive manufacturing procedure. An option for photovoltaic devices is photoelectrochemical cells. These cells are made by the contact of a semiconductor electrode with a solution, which can be easily prepared and offers the possibility of low-cost manufacturing. Understanding how these devices work requires knowledge of the characteristics of semiconductors and how these materials behave in contact with an electrolytic solution and under illumination by sunlight. The present work describes, through an updated review, the principles and applications of semiconductor electrodes as the main components in a photoelectrochemical solar cell (PEC), to carry out chemical reactions of technological interest. In addition, the elements that are required for the improvement in the performance and construction of the PEC are discussed.

Keywords: electrolyte conductor interphase, photoelectrochemical cells, semiconductor electrodes.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2021.32.1.22>



ISSN 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la utilización de energía solar con sistemas químicos estables y económicos se ha convertido en el objetivo de numerosos esfuerzos de investigación. Una reacción química de interés tecnológico es la reducción de agua o protones en una solución a dihidrógeno impulsada por la luz. Debido a que el efecto de la interacción de la radiación con un semiconductor, si la energía es la adecuada, es la creación de pares electrón/hueco (e^-/h^+), la reacción

de producción de combustible va acompañada de una reacción de oxidación. Esta reacción de oxidación debe consumir un material de bajo costo y pocos residuos (por ejemplo, dióxígeno a partir de agua). Se han propuesto una serie de esquemas fotoelectroquímicos para efectuar tales reacciones impulsadas por la luz. Entre los más exitosos se encuentran aquellos que involucran la absorción de radiación y la aparición de reacciones de transferencia del electrón en la interfase semiconductor/electrolito. Los principios básicos y los ejemplos de estos dispositivos han sido objeto de

* fafilippin@exactas.unca.edu.ar

varias revisiones [1-6].

La Fig. 1 muestra un diagrama de energía de una PEC basada en un fotoánodo y un contraelectrodo de metal. El componente principal de la PEC es el semiconductor, que convierte los fotones incidentes en pares e^-/h^+ . Estos electrones y huecos están separados espacialmente entre sí debido a la presencia de un campo eléctrico dentro del semiconductor, ya que luego de generarse se encuentran en la banda de conducción y de valencia, respectivamente. Los electrones fotogenerados se dirigen hacia el contacto posterior de la conducción y se transportan al contraelectrodo de metal a través de un cable externo (mediante una resistencia de carga). En el metal, los electrones reducen el agua para formar gas dihidrógeno. Los huecos fotogenerados se mueven hacia la interfase del semiconductor/electrolito, donde oxidan el agua para formar el gas dióxígeno [7, 8].

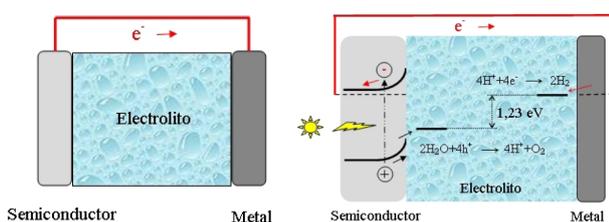


FIG. 1: Ilustración de una celda fotoelectroquímica que consiste en un fotoánodo de semiconductor y un cátodo de metal. A la derecha se muestra el correspondiente diagrama de energía.

El cambio de energía libre de Gibbs para la descomposición total del agua es $\Delta G^\circ = +237 \text{ kJmol}^{-1}$, o bien 2.123 V por molécula de dihidrógeno formada, o bien 1.23 V por electrón transferido. Esta es, además, la diferencia de energía mínima que debería existir entre los bordes de banda de un semiconductor para llevar a cabo la fotodisociación del agua en condiciones de reversibilidad termodinámica [9].

En la Fig. 2 se observa un esquema general para la construcción de un sistema fotoelectroquímico que implica un absorbedor de luz. En el centro del esquema se representa el sistema de luz absorbente y el soporte. Las cuplas A/A^- y B/B^+ actúan como los principales aceptores de electrones y huecos fotogenerados y se encuentran en la solución o incorporados en la superficie del sistema. Por último, la reacción final es catalizada por los catalizadores de reducción y oxidación respectivamente [10].

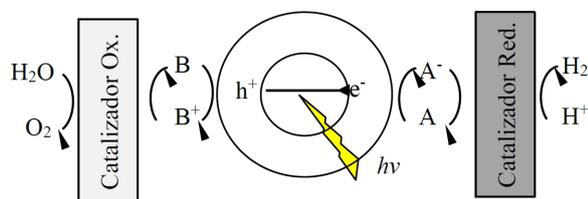


FIG. 2: Esquema de un sistema para la conversión de energía solar en una reacción fotoelectroquímica.

En general, la reacción global implica las siguientes etapas: (a) Captura de fotones y la formación de pares e^-/h^+ . (b) Rápida reacción química para atrapar los electrones y huecos. (c) Formación catalítica y separación del producto final.

El sistema de absorción de luz solar puede ser de un sustrato de metal con una capa delgada de un semiconductor

(por ejemplo, TiO_2 sobre Ti) [11-14], o un sensibilizador de colorante orgánico sobre el sustrato semiconductor [15-17]. Este sistema de absorción de luz convierte los fotones incidentes en pares e^-/h^+ y proporciona un gradiente en el potencial eléctrico para provocar la separación del electrón y del hueco. La recombinación del electrón y del hueco se puede evitar si éstos se transfieren rápidamente a las moléculas del aceptor adecuado, A, o dador, B. La cupla representada por A/A^- debe tener un potencial redox tan negativo como sea posible, consistente con una reacción rápida con el electrón fotogenerado. Es poco probable que la reacción de producción de combustible pueda ocurrir en esta etapa, ya que estas reacciones implican una transferencia multielectrónica e intermediarios de alta energía. Por otro lado, el potencial de la cupla B/B^+ debe ser lo más positivo posible y consistente con una reacción rápida del hueco fotogenerado [10]. Las cuplas A/A^- y B/B^+ actúan como transmisores de las cargas producidas por el fotón a las reacciones de transferencia de electrones finales.

Debe prevenirse una reacción espontánea de transferencia del electrón entre A^- y B^+ , ya sea manteniéndolos espacialmente separados o haciéndolos reaccionar rápidamente en un paso posterior. Por lo tanto, una reacción de A^- requerirá un catalizador para acoplar de $A^- \rightarrow A + e^-$ y reducir el $H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$ y proporcionar una superficie para intermediarios adsorbidos. Asimismo, se necesitará un catalizador para acoplar de $B^+ + e^- \rightarrow B$ y oxidar el $H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^- + 2H^+$.

En las últimas décadas se encontró que las películas de óxido que se forman espontáneamente sobre algunos metales, son materiales semiconductores [18-21]. Además, se usan reacciones electroquímicas para la producción de semiconductores y recientemente han sido utilizadas para la construcción de celdas fotoelectroquímicas [8, 22]. La comprensión de cómo funcionan estos dispositivos requiere el conocimiento de las características de los materiales semiconductores a utilizar en el electrodo colector y de cómo estos materiales se comportan en contacto con una disolución electrolítica y bajo la irradiación de radiación electromagnética en las regiones visible y ultravioleta.

Este trabajo se inicia con un estudio en la interfase que se forma al poner en contacto un material semiconductor con una solución electrolítica. Luego, se describen los principios de los electrodos semiconductores en las PEC y se analiza un sistema particular (electrodos de TiO_2) como material semiconductor tanto para aplicación en las PEC (producción de energía) como para llevar a cabo reacciones químicas de interés tecnológico (producción de sustancias). Por último, contribuye al estudio de un material semiconductor para la conversión de energía solar mediante procesos foto físicos y fotoquímicos.

II. INTERFASE SEMICONDUCTOR / ELECTROLITO

A la hora de tratar la interfase semiconductor/electrolito es conveniente identificar los niveles electrónicos en el semiconductor y los de la disolución electrolítica, con el fin de poder correlacionarlos entre sí.

Los estados electrónicos en un semiconductor perfecto están deslocalizados como en los metales y hay bandas de

energías electrónicas permitidas. En los semiconductores las bandas que llevan corriente no se superponen como lo hacen en los metales. Estos son separados por el *band gap* y el nivel de Fermi se encuentra justo en este *gap*. El nivel de Fermi, en un semiconductor puro o intrínseco, se encuentra cerca del centro de la banda prohibida (ver Fig. 3a). A temperatura ambiente unos pocos electrones son excitados desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando vacancias de electrones o huecos. La corriente eléctrica es transportada por los electrones en BC y huecos en BV.

La energía del *band gap* (E_g) de los semiconductores está en el orden de 0.5 a 2 eV (por ejemplo 1.12 eV para el Si y 0.67 eV para el Ge, a temperatura ambiente) y, consecuentemente, la conductividad de los semiconductores intrínsecos es baja. Esto puede ser mejorado por dopaje, que es la introducción controlada de impurezas adecuadas. Hay dos tipos de dopantes: *dadores* (o *donantes*) y *aceptores*. Los primeros tienen estados electrónicos localizados con energías inmediatamente por debajo de la BC y pueden donar sus electrones elevando el nivel de Fermi hacia el borde inferior, Fig. 3b. Los semiconductores con un exceso de *donantes* son de *tipo n*, los electrones constituyen los portadores mayoritarios y los huecos los portadores minoritarios. Por el contrario, los segundos tienen estados vacíos justo por encima de la BV, pueden aceptar un electrón desde esta banda y, por lo tanto, inducir huecos. En consecuencia, el nivel de Fermi se desplaza hacia la BV, constituyéndose en un semiconductor de *tipo p*, donde los huecos son los portadores mayoritarios [23], Fig. 3c.

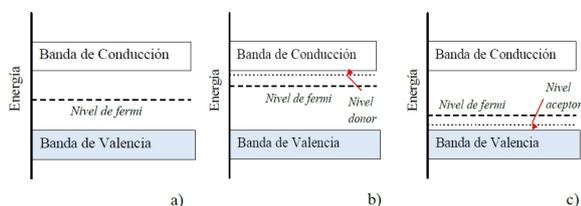


FIG. 3: Estructura de banda de un semiconductor (a) intrínseco, (b) tipo n y (c) tipo p.

En termodinámica el potencial químico de una especie i es definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T} \quad (1)$$

Donde G es la energía de Gibbs de la fase en consideración, P es la presión, T la temperatura y N_i el número de partículas de las especies i . Por lo tanto, el potencial químico es el trabajo necesario para agregar una partícula al sistema a temperatura y presión constante.

Si las partículas de las especies i en la Ec. (1) se cargan, obtiene un potencial electroquímico y se designa como $\bar{\mu}_i$. Las condiciones de equilibrio termodinámico habituales están en términos de $\bar{\mu}_i$. Por ejemplo, si una especie i se encuentra presente tanto en una fase α y en una fase β , y la interfase entre α y β es permeable a i , entonces $\bar{\mu}_{i\alpha} = \bar{\mu}_{i\beta}$ en el equilibrio. El potencial electroquímico tiene dos contribuciones, de allí su nombre, una contribución eléctrica y

una química:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T} = \mu_i + z_i q_e \phi \quad (2)$$

Donde z_i es el número de cargas de la especie i , q_e la carga del electrón y ϕ el potencial eléctrico. A temperatura cero los electrones en un sólido ocupan los niveles de energía más bajos compatibles con el principio de exclusión de Pauli y, el nivel de energía más alto ocupado es el nivel de Fermi, E_f .

Para los metales el E_f y el $\bar{\mu}_i$ son idénticos a $T = 0$, dado que cualquier electrón que se agrega al sistema debe ocupar el E_f . A temperatura finita el E_f y el $\bar{\mu}_i$ difieren por un término de $(kT)^2$, que es generalmente una fracción porcentual pequeña y, por lo tanto, insignificante para la mayoría de los casos.

En electroquímica el semiconductor (fase I) está conectado a un electrolito (fase II). En el equilibrio, el potencial electroquímico de los electrones ($\bar{\mu}_e$) de las dos fases, debe ser igual:

$$\bar{\mu}_e(I) = \bar{\mu}_e(II) \quad (3)$$

$$\bar{\mu}_e(I) = E_f(I) \quad (4)$$

Para un metal, el negativo de la función de trabajo permite conocer el valor de E_f respecto al vacío fuera del metal. Del mismo modo, el negativo de la función de trabajo en una reacción electroquímica se refiere como el nivel de Fermi $E_f(\text{redox})$ de esta reacción, medido respecto al vacío; en este contexto el E_f se emplea como sinónimo del $\bar{\mu}_e$. Si este punto de referencia se usa para el metal y la cupla *redox*, la condición de equilibrio para la reacción redox es $E_f(\text{metal}) = E_f(\text{redox})$.

Cuando el semiconductor y la solución *redox* se ponen en contacto, sus niveles de Fermi deben coincidir en el equilibrio. Si difieren inicialmente, la transferencia de carga debe tener lugar entre estas fases para eliminar la disparidad en los niveles de Fermi. Por ejemplo, en un semiconductor *tipo n*, el E_f se encuentra por encima del $\bar{\mu}_{e,\text{redox}}$ de la solución, como se muestra en la Fig. 4. Para eliminar la diferencia en las energías de Fermi, los electrones fluirán desde el semiconductor hasta la solución. Por lo tanto, el semiconductor adquirirá una carga positiva y la solución será cargada negativamente.

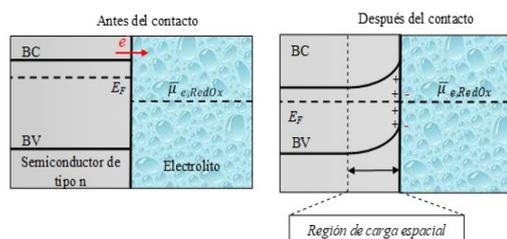


FIG. 4: Interfase semiconductor/electrolito, cuando el semiconductor tipo n está en contacto con la cupla redox que tiene al $\bar{\mu}_{e,\text{redox}}$ entre el *band gap*. Situación antes y después del contacto. La flecha muestra la dirección del flujo de electrones antes de establecerse el equilibrio.

En el caso de los semiconductores dopados moderada-

mente, la densidad de estados disponibles en la superficie no es suficiente para dar lugar a cargas excedentes. Por lo tanto, las cargas serán distribuidas dentro de la *región de carga espacial* del semiconductor y su extensión dependerá, tanto de la *cupla redox* en solución, como del grado de dopaje y de otros parámetros del material [24, 25].

El campo eléctrico resultante en la *región de carga espacial* afecta la energía local de los electrones. En el semiconductor, el μ_e difiere en la *región de carga espacial* y en el seno del semiconductor. Este fenómeno se conoce como doblamiento de bandas, porque éstas se curvan. En la Fig. 4, las bandas se doblan hacia arriba cuando la superficie del sólido es enriquecida con huecos y despoblada de electrones. El grado de doblamiento de las bandas es afectado directamente por la aplicación de un potencial externo, por tanto, las cargas se moverán de acuerdo con dicho campo y cuantas más cargas se acumulen mayor será el doblamiento de bandas. Existe un único potencial en el cual el nivel de Fermi del semiconductor es igual al de la solución y no hay doblamiento de bandas, es decir, es el potencial donde no hay campo eléctrico en el semiconductor. Este potencial se denomina potencial de banda plana (E_{bp}) y es de gran interés, dado que se trata de un parámetro que se relaciona con el rendimiento de un semiconductor en las PEC [26, 27].

III. PRINCIPIOS DE LOS ELECTRODOS SEMICONDUCTORES EN LAS PEC

Los principios de los electrodos semiconductores aplicados a las PEC han sido discutidos en numerosos artículos [1, 15-17, 28-30]. Básicamente, se forma una capa de carga espacial en la interfase semiconductor/electrolito cuando las dos fases entran en equilibrio electrónico (es decir, cuando el nivel de Fermi del sólido y el potencial electroquímico en la solución se igualan). El campo eléctrico en esta región de carga espacial sirve para separar el par e^-/h^+ producido por la absorción de la luz. La Fig. 5 muestra una representación esquemática de una PEC de un semiconductor *tipo n*. La dirección del campo E_x es usualmente tal que los huecos se mueven hacia la superficie de un semiconductor *tipo n* en contacto con el electrolito y conduce a una oxidación. Los electrones fotogenerados son dirigidos por el campo eléctrico, que actúa dentro de la zona de carga espacial, hacia el interior del material y, finalmente hacia un circuito externo, por donde pasan los electrones hacia el contraelectrodo, donde su llegada genera una sobretensión catódica suficiente como para que tenga lugar la reducción de la especie O_x .

Los principales niveles de energías del sistema pueden ser obtenidos desde el conocimiento del E_{bp} y E_g . Sin embargo, para un semiconductor dado la ubicación de estos niveles de energía depende de la naturaleza del electrolito, la presencia de iones que se adsorben en la superficie del semiconductor y de las cargas en la superficie que conducen a un comportamiento no ideal, como la inversión del nivel de Fermi. Por otro lado, es útil tener en cuenta que bajo irradiación los electrones reducirán especies cuyo potencial se encuentre por debajo del nivel de energía de la BC. Así mismo, los huecos podrán oxidar especies con un potencial más negativo que el nivel de energía de la BV. Debe recordarse que los potenciales más negativos por convención se repre-

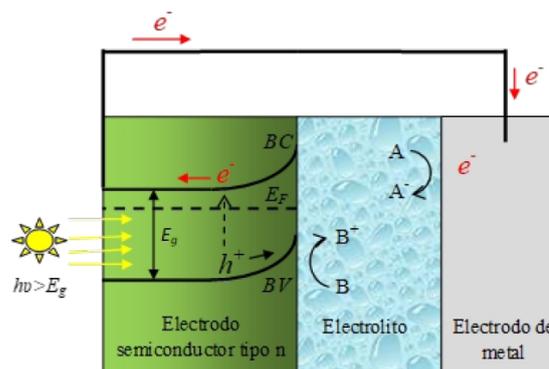


FIG. 5: Representación de una PEC con un semiconductor tipo n.

sentan hacia arriba en los diagramas de energía. Por último, para que una determinada especie como el agua pueda ser descompuesta en una PEC, el potencial *redox* del compuesto debe estar comprendido dentro de E_g del semiconductor que forma parte de la celda [6, 31].

Los óxidos metálicos presentan estructuras electrónicas que van desde aislantes a semiconductores, metales y superconductores. En una estructura aislante típica un *band gap* de energía se encuentra entre la BV (ocupada), formada principalmente por estados de oxígeno y la BC (vacía), compuesta por estados metálicos. Un *band gap* grande indica una estabilización alta de los niveles de oxígeno y una desestabilización de los niveles metálicos que corresponde a materiales inertes, tradicionalmente, (MgO , SiO_2 , Al_2O_3). Por el contrario, el *band gap* pequeño está asociado con una reactividad alta, los niveles de oxígeno en la banda de valencia se encuentran desestabilizados y los niveles metálicos están estabilizados (TiO_2 , SnO_2 , V_2O_5). Los sistemas más reactivos como TiO_2 y SnO_2 son óxidos semiconductores, con un *band gap* aproximadamente de 3 eV, que pueden ganar o perder oxígeno [11, 18, 32]. El Ti es un material termodinámicamente estable ante la corrosión y exhibe considerable afinidad hacia el oxígeno. Por otro lado, una perturbación potenciodinámica (anodización electroquímica) puede ser usada para formar películas de óxido sobre Ti [12, 13]. Durante la oxidación anódica diferentes tipos de óxidos de Ti (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 y Ti_3O_5) se forman sobre la superficie del Ti, donde el TiO_2 es la película de óxido más estable y se encuentra con mayor frecuencia [14]. Por otra parte, la determinación de las propiedades eléctricas semiconductoras (como el potencial de banda plana E_{bp} y la concentración de donores N_D) de películas de óxido formadas anódicamente, son interpretadas por una representación gráfica de *Mott-Schottky* [24, 33-35].

A la fecha, las propiedades de los materiales semiconductores en una celda fotoelectroquímica que convierte la energía radiante en energía libre química son: Energía de *Band Gap* (E_g), ubicaciones de bordes de las BV y BC, estabilidad, nivel de dopado, cristalinidad, tratamiento de la superficie y la *cupla redox* [10].

El valor de E_g del material semiconductor debe ser lo más pequeño posible y no cambia desde el *bulk* hasta la superficie. La eficiencia máxima para la utilización de energía solar terrestre ocurre para valores E_g de 1.1 a 1.3 eV, aunque se pueden usar valores de hasta 2.0 eV con eficiencias

razonables [10, 36].

Además, los valores de BV y BC deben ser compatibles con las semirreacciones A/A^- y B/B^+ . Por ejemplo, BC de un material semiconductor debe encontrarse por encima del potencial estándar H_2/H_2O , y el nivel de BV debe hallarse por debajo del potencial estándar de oxidación H_2O/O_2 . La localización de estos niveles no solamente depende de la función trabajo del semiconductor sino también de la naturaleza del electrolito y la adsorción específica de la carga iónica en la interfase. La ubicación de los bordes de bandas es generalmente estimada por el E_{bp} determinado desde un gráfico de la capacidad en la interfase en función del potencial aplicado (gráfico de *Mott-Schottky*) [18, 26].

Por otra parte, A. J. Bard y M. S. Wrighton [37] y H. Gerischer [38] han discutido la estabilidad del semiconductor tanto termodinámica como cinéticamente. El problema aparece en los materiales *tipo n* donde los huecos fotogenerados, los cuales se mueven hacia la superficie, son capaces de oxidar al semiconductor. Así, la irradiación de un electrodo de ZnO en una solución acuosa podría causar la pérdida parcial del electrodo semiconductor [10].

También, el espesor de la capa de carga espacial y la resistencia en el seno del semiconductor son controlados por el nivel de dopado. Esto puede ser ajustado de manera tal que la capa de carga espacial se extienda suficientemente hacia el seno del semiconductor como para que toda la luz incidente sea absorbida dentro de ella. Un mayor dopaje del semiconductor sería lo deseable y las estructuras n^+n o p^+p pueden ser usadas para optimizar las eficiencias (donde n^+ y p^+ se utilizan para indicar altos niveles de dopado).

De igual manera, se necesitan electrodos semiconductores policristalinos, desde el punto de vista de la facilidad de producción y el bajo costo. Se preparan con diferentes técnicas (por ejemplo: deposición química de vapor, evaporación al vacío, pulverización catódica y electrodeposición) y en muchos casos muestra mayor eficiencia para aquellos materiales monocristalinos. Así mismo, la naturaleza de la superficie del semiconductor puede ser un factor importante en la eficiencia, ya que los estados de superficie pueden actuar como centros de recombinación con el par e^-/h^+ , por lo tanto, se han utilizado diferentes métodos de ataque químico, pretratamiento químico y modificación de la superficie para mejorar el rendimiento de la celda.

Por último, las cuplas *redox* elegidas para A/A^- y B/B^+ deben satisfacer un número de requerimientos. Ambas deben ser estables y altamente solubles (>1 M) para prevenir el control de transporte de masa de la corriente. Las velocidades de transferencia del electrón deben ser rápidas, con potenciales *redox* apropiados para impulsar la reacción final de producción de combustible deseada en el catalizador y estar ubicado donde la transferencia de carga es fotoconducida y ocurre la estabilización del semiconductor.

Un problema actualmente es la estabilidad de *band gap* pequeños en los electrodos semiconductores para reactivar los intermediarios, por ejemplo, los de la reacción de desprendimiento de O_2 . Además, se encuentra en investigación el uso de *band gap* grandes en semiconductores estables, por ejemplo, el TiO_2 y una capa sensibilizadora adsorbida sobre el electrodo semiconductor, para permitir la utiliza-

ción de la radiación solar en el espectro visible. En otro orden, la investigación a nivel básico trata de establecer los fundamentos de la transferencia electrónica a través de la interfase semiconductor/electrolito, para mejorar y optimizar las características fotocatalíticas de los materiales semiconductores.

IV. SISTEMA CARACTERÍSTICO

En la actualidad, los dispositivos de unión de estado sólido basados en material de Si han dominado los convertidores de energía solar fotovoltaica [39, 40]. Sin embargo, la degradación inducida por la luz de los materiales de Si limita la estabilidad del dispositivo, mientras que el costo relativamente alto de la producción de electricidad fotovoltaica dificulta su competencia efectiva con la energía fósil. Una alternativa a los dispositivos fotovoltaicos de Si cristalino son las celdas realizadas con semiconductores inorgánicos mesoscópicos, que se pueden preparar fácilmente y ofrecen la posibilidad de una fabricación de bajo costo. En estos dispositivos, los semiconductores funcionan principalmente como aceptores de electrones y proporcionan un camino directo o sinuoso (*percolación*) para el transporte del electrón, mientras que, en algunos casos, estos pueden además actuar como plataforma para la absorción de la luz [1, 41]. La electroquímica en los electrodos semiconductores fue estudiada a partir del 1960 junto con los semiconductores tradicionales (Si y Ge); otros dos materiales (TiO_2 y Zn) se hicieron particularmente populares. El TiO_2 parece ser un candidato distintivo debido a su alta estabilidad química y óptica, no tóxico, bajo costo y resistencia a la corrosión. Así mismo, es un material útil para fotocatalisis y celdas solares. Parte de las aplicaciones mencionadas implican varios vínculos más o menos directos con la electroquímica [42, 43].

El TiO_2 es ligeramente deficiente en oxígeno. La deficiencia de O puede ser considerada una impureza Ti_3^+ ; por lo tanto, proporciona dopado *tipo n* al semiconductor. La interfase TiO_2 -n con la solución electrolítica muestra propiedades rectificantes, lo que significa que las oxidaciones generalmente no se presentan, excepto para cuplas *redox* con potencial lo suficientemente negativo contra la posición del borde de la banda de conducción. Por lo tanto, en la oscuridad, la electroquímica del TiO_2 se limita principalmente a reacciones de transferencia de carga en el régimen de acumulación.

El TiO_2 tiene tres fases de estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Las fases más frecuentemente vistas son anatasa ($E_g = 3.2$ eV) y rutilo ($E_g = 3.0$ eV). Para el TiO_2 en el seno, el rutilo es la fase más estable a altas temperaturas, pero la anatasa y la brookita son comunes en muestras naturales y sintéticas de grano fino (nanoescala). La estructura cristalina de las nanopartículas de TiO_2 depende en gran medida del método de preparación [44] y la estabilidad termodinámica es dependiente del tamaño de la partícula [45]. Para pequeñas nanopartículas de TiO_2 (<14 nm), la anatasa es más estable y se transforma en rutilo a temperaturas mayores a 973 K. Una vez que se formó el rutilo, este crece mucho más rápido y se vuelve más estable que la anatasa cuando el tamaño de la partícula es mayor de 14 nm [1, 2].

La estructura electrónica del TiO_2 se ha estudiado mediante diversas técnicas experimentales, por ejemplo, fo-

toelectrones de rayos-X y espectroscopias de absorción y emisión de rayos-X [45-47]. El valor de E_g aumenta a medida que el tamaño de las nanopartículas disminuye y la banda energética se vuelve más discreta [48, 49]. En tanto que el tamaño de una nanopartícula semiconductor cae por debajo del radio de Bohr del primer estado de excitación o es comparable a la longitud de onda de De Broglie de los portadores de carga, estos presentan un comportamiento cuántico y el confinamiento de carga conduce a una serie de estados electrónicos discretos [50]. Sin embargo, existe una discrepancia en este tamaño crítico, por debajo del cual se observan efectos cuánticos para los nanomateriales de TiO_2 con *band gap* indirectos. El diámetro crítico estimado depende drásticamente de las masas efectivas de los portadores de carga [51]. En dos estudios diferentes [52, 53] se encontró que el radio de excitación para las partículas de titanio es entre 0.75 y 1.9 nm.

El mecanismo principal de absorción de luz en los semiconductores intrínsecos es la transición de electrones directa entre bandas. Esta absorción es pequeña en los semiconductores con *band gap* indirecto, por ejemplo, el TiO_2 , donde las transiciones electrónicas directas entre los centros de banda están prohibidas por la simetría de los cristales. Las transiciones de electrones indirectas con la no conservación de momento en la interfase pueden mejorar la absorción de luz con pequeños cristales de TiO_2 [54].

Este efecto lleva a una mejora considerable de la absorción en pequeños nanocristales de TiO_2 , así como en semiconductores porosos y microcristalinos, cuando la proporción de los átomos de la interfase es lo suficientemente grande. La absorción de la interfase se convierte en el mecanismo principal de absorción de luz para los cristales menores a 20 nm [54].

A medida que disminuye el tamaño de la partícula de TiO_2 , la fracción de átomos ubicados en la superficie aumenta con una mayor relación superficie/volumen, lo que puede mejorar aún más la actividad catalítica. El aumento de la energía de la banda prohibida con la disminución del tamaño de las nanopartículas mejora el potencial *redox* de los huecos en la BV y los electrones en la BC, lo que permite que las reacciones fotorredox, que de otro modo no podrían proceder en el seno (*bulk*) del material, se produzcan fácilmente.

Una desventaja de las nanopartículas de TiO_2 es que solo pueden usar un pequeño porcentaje de luz solar para la fotocatalisis. Prácticamente, existe un tamaño óptimo para una reacción fotocatalítica específica. La dependencia de los rendimientos del tamaño de partícula surge de las diferencias en la reactividad química y no de las propiedades físicas de los catalizadores [44].

La energía fotovoltaica basada en electrodos nanocristalinos de TiO_2 ha sido ampliamente estudiada en la llamada celda solar nanocristalina sensibilizada por colorantes (DSSC) [1, 55]. En el corazón de estas celdas hay una película de TiO_2 mesoporosa nanocristalina con una monocapa del tinte como transferencia de carga unida a su superficie. La película se pone en contacto con un electrolito *redox* o un conductor hueco orgánico. La fotoexcitación del tinte inyecta un electrón en la banda de conducción de

TiO_2 . El electrón puede conducirse al circuito externo para impulsar la carga y generar energía eléctrica. El estado original del colorante se restaura posteriormente mediante la donación de electrones del electrolito, generalmente un disolvente orgánico que contiene un sistema *redox*, como el perioduro/trioduro. (I^-/I_3^-). La regeneración del sensibilizador por ioduro evita la recaptura del electrón de la banda de conducción por el tinte oxidado. El ioduro se regenera a su vez mediante la reducción del triioduro en el contraelectrodo, y el circuito se completa a través de la migración de electrones a través de la carga externa.

La estructura y las propiedades de los electrodos de TiO_2 juegan un papel importante en el rendimiento del DSSC. La mesoporosidad y la nanocristalinidad del semiconductor son importantes no solo por la gran cantidad de tinte que puede adsorberse en la superficie, sino también por dos razones adicionales: (a) permiten que las pequeñas partículas semiconductoras se agoten casi por completo al sumergirse en el electrolito (permitiendo grandes fotovoltajes), y (b) la proximidad del electrolito a todas las partículas hace posible la detección de electrones inyectados y, por lo tanto, su transporte [56].

M. Zukalalova et al. [57] encontraron que las películas nanocristalinas de TiO_2 mesoporosas ordenadas mostraron una mejora en la eficiencia de la conversión solar, en aproximadamente 50% en comparación con las películas tradicionales del mismo espesor hechas de nanocristales de anatasa orientados aleatoriamente.

Por otro lado, Y. Ohsaki et al. [58] informaron que las celdas solares con electrodos basados en nanotubos de TiO_2 lograron mayores eficiencias en comparación con los electrodos P25 (nombre comercial fabricado por Degussa), debido al aumento de la densidad electrónica en los electrodos de nanotubos.

Los nanomateriales de TiO_2 dopados también son una buena promesa en la aplicación de las DSSC. Para los electrodos de TiO_2 tipo *n* la corriente fotoinducida debido a la luz visible muestran una mejora en la eficiencia de la conversión de energía solar en comparación con el comportamiento de los electrodos de TiO_2 sin dopar [59].

La descomposición fotocatalítica del agua en H_2 y O_2 utilizando nanomateriales de TiO_2 es una alternativa para las fuentes de energía limpia y sostenible. El principio de la descomposición del agua usando un fotocatalizador de TiO_2 se puede resumir como se explica a continuación.

Cuando el TiO_2 absorbe la luz con una energía mayor que el intervalo del *band gap*, se generan electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Los electrones y huecos fotogenerados causan reacciones *redox*. Las moléculas de agua son reducidas por los electrones para formar el H_2 y oxidadas por los huecos para formar el O_2 , lo que conduce a la descomposición del agua. El ancho del *band gap* y los potenciales de las bandas de conducción y valencia son importantes. El nivel inferior de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción de H^+/H_2 (0 V vs NHE), mientras que el nivel superior de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial de oxidación de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 V) [29, 44]. El potencial del *band gap* del TiO_2 es solo un requisito termo-

dinámico. Otros factores como la separación de cargas, la movilidad y la vida útil de los electrones y huecos fotogenerados también afectan las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . Estos factores se ven fuertemente afectados por las propiedades del material tanto en el seno (por ejemplo, la estructura cristalina), como en la superficie del TiO_2 (tales como característica física de la superficie, grupos químicos en ella, área y sitios de reacción activos) [60].

La Fig. 6 ilustra las condiciones ideales para que un semiconductor lleve a cabo la descomposición fotocatalítica del agua. En esta figura, se asume que la energía en el borde de la banda de valencia (E_{BV}) en la interfase está lo suficientemente por debajo del nivel *redox* de Fermi para la oxidación del agua ($E_F(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$) y la energía en el borde de la banda de conducción (E_{BC}) está por encima del nivel *redox* de Fermi para la reducción de agua ($E_F(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$). La luz divide los cuasi niveles de Fermi de los electrones y huecos hasta el punto en que exceden la diferencia de energía para la división del agua (1.23 eV) más los sobrepotenciales adicionales (η), que se supone pequeño para el desprendimiento de dihidrógeno, pero grande para el desprendimiento de dióxígeno. Los cuasi niveles de Fermi (E_F^*) bajo la luz en la interfase entre el semiconductor y el electrolito deben estar en la posición correcta para la oxidación y reducción del agua. Incluyendo las pérdidas de energía en el proceso de separación del electrón/hueco y la resistencia interna de la celda, un *band gap* (E_g) de 2.1 eV es el mínimo para un semiconductor capaz de la división solar del agua. En realidad, la E_g es más amplia, alrededor de 2.3 o 2.4 eV [44].

Se puede proponer un modelo electroquímico para fotoprocesos con semiconductores en polvos. Sin embargo, la existencia de una región de carga espacial real en las partículas pequeñas, generalmente dopadas, es poco probable, y posiblemente la mayor parte de la separación de carga se produce en la superficie de las partículas.

Los sistemas con semiconductores en polvo son de interés porque son económicos y relativamente fáciles de fabricar. Sin embargo, no ofrecen una gran separación de carga espacial de las formas oxidadas y reducidas inicialmente en las celdas PEC y los productos finales de los sistemas de partículas se forman como una mezcla en lugar de corrientes separadas.

La eficiencia de energía solar en la mayoría de los sistemas fotoelectrosintéticos, sin la entrada de una fuente eléctrica externa, es alrededor de 1-2%, frente a los valores de combustibles convencionales [61, 62]. La eficiencia de conversión de potencia de los actuales módulos comerciales de celdas solares de Si de unión simple es alrededor del $(18 \pm 2)\%$ [63, 64]. Este valor se refiere a la intensidad solar máxima (1 kWm^{-2}) con una distribución espectral AM1.5. La eficiencia de un módulo fotovoltaico cambia durante el día y durante todo el año debido al cambio del ángulo cenital solar, y la eficiencia fotovoltaica promedio durante 1 año es aproximadamente de 95% del valor máximo de AM1.5. Los electrolizadores comerciales modernos tienen eficiencias de hasta 80%, basadas en el calor de la combustión de H_2 a H_2O en forma líquida a presión atmosférica y a 25°C . Por lo tanto, una eficiencia promedio anual para la descomposición solar del agua por electrólisis sería de 14% [65].

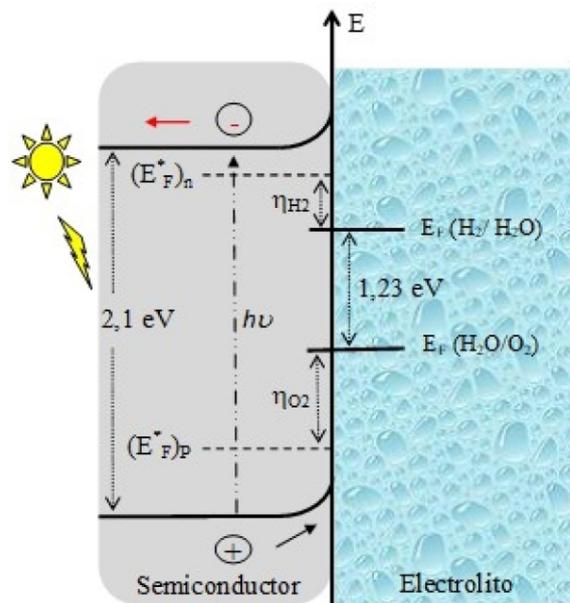


FIG. 6: Condiciones ideales para que un semiconductor lleve a cabo la división fotocatalítica del agua.

A la fecha, un problema clave parece ser la estabilidad de pequeños *band gap* en los semiconductores para reactivar los intermediarios, por ejemplo, los de la reacción de desprendimiento de O_2 , o para las cuplas *redox* muy positivas (B^+/B) necesarias para conducir la oxidación. Se están investigando varios puntos de vista, como cubrir la superficie con una capa pasivante o llevar a cabo una modificación de la superficie [10, 13, 14, 66, 67]. La rápida eliminación de la carga fotogenerada y los reactivos intermediarios mediante el uso de un catalizador en la superficie del electrodo también promueven la estabilidad de los semiconductores. Otra posibilidad implica el uso de *band gap* más anchos [68, 69] y representa una ventaja desde el punto de vista de su estabilidad, ya que tienden a fotocorroerse menos que semiconductores con menor *band gap* (Si, GaAs) [40]. Sin embargo, esta característica impide que pueda aprovecharse el espectro solar con un buen rendimiento, usando solamente la región UV del espectro solar. Esto puede ser mejorado mediante la creación de vacantes en la red cristalina del óxido metálico semiconductor o llevar a cabo la sensibilización con moléculas que absorban radiación visible y puedan inyectar electrones a la banda de conducción del electrodo semiconductor. Este tipo de mecanismo se ha aplicado en las celdas solares de colorantes (DSSC) [15, 17, 70].

V. CONCLUSIONES

En los últimos años, se han desarrollado diferentes tecnologías que proporcionan energía eléctrica a partir de sistemas que se elaboran por el contacto de un material semiconductor con una solución electrolítica y un electrodo auxiliar. Si bien el objetivo de un sistema estable y eficiente para la producción solar directa de combustibles es difícil de alcanzar, los sistemas basados en semiconductores siguen siendo los sistemas químicos más eficientes descritos hasta la fecha para tales reacciones. Además, la investigación en fotoelectroquímica ha llevado a una mejor comprensión de la interfase semiconductor/electrolito y los fotoprocesos que

se producen en tales sistemas. Por otra parte, una PEC con un sistema de semiconductores de absorción y un contra-electrodo de metal puede ser representada como un sistema general que se muestra en la Fig. 2, con la separación del par e^-/h^+ impulsada por el campo eléctrico en la región de carga espacial y separación del producto final. Por otro lado, la investigación a nivel básico trata de establecer los fundamentos de la transferencia electrónica a través de la interfase semiconductor/electrolito, para mejorar y optimizar las características fotocatalíticas de los materiales semiconductores. Finalmente, la conversión de energía solar mediante sistemas fotofísico y fotoquímico con semiconductores, no solamente genera beneficios socioeconómicos sino que en el orden local, la generación eléctrica proveniente de energías alternativas, implica la decisión de incluir la sustentabilidad en la generación con energías no convencionales.

VI. BREVE PROSPECTIVA

Las celdas fotoelectroquímicas constituyen una forma eficiente y relativamente económica para obtener hidrógeno a partir de agua y radiación solar. Es una tecnología accesible que puede desarrollarse con sencillez en nuestro país a partir de materiales ya probados y disponibles y otros en continua experimentación. En este tema estamos trabajando desde hace aproximadamente dos años para incorporarlo a nuestro proyecto de aplicación del vector hidrógeno para sitios aislados de la provincia de Catamarca [71].

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FaCEN) de la Universidad nacional de Catamarca (UNCA) y a la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIYP) de la UNCA.

REFERENCIAS

- [1] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338-344 (2001).
- [2] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori y N. S. Lewis. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev* **110**, 6446-6473 (2010).
- [3] A. J. Bard y M. A. Fox. Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. *Acc. Chem. Res* **28**, 141-145 (1995).
- [4] J. A. Turner. A nickel finish protects silicon photoanodes for water splitting. *Science* **342**, 811-812 (2013).
- [5] B. A. Parkinson y J. Turner. *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*, vol. 9 of *Energy and Environment Series* (RSC Publishing, 2013).
- [6] A. Fujishima y K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37-38 (1972).
- [7] J. G. Velasco. *Fotoelectroquímica de Semiconductores. Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar* 1.ª ed. (Ed. Reverté S.A., Barcelona, 2010).
- [8] R. Memming. *Semiconductor Electrochemistry* 1.ª ed. (Wiley, New York, 2000).
- [9] R. van de Krol y M. Grätzel. *Photoelectrochemical Hydrogen Production* cap. 2 (Springer, New York, 2012).
- [10] A. J. Bard. Design of Semiconductor Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem.* **85**, 172-177 (1982).
- [11] V. E. Henrich y P. A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides* 1.ª ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [12] C. P. De Pauli, M. C. Giordano y J. O. Zerbino. Ellipsometric response of titanium electrodes in sulphate acid solutions under different potential perturbations. *Electrochim. Acta* **28**, 1781-1788 (1983).
- [13] E. M. Oliveira, C. E. B. Marino, S. R. Biaggio y R. C. Rocha-Filho. Reactivation of passive titanium: the enhancement of O₂ evolution after potentiodynamic cycling. *Electrochem. commun.* **2**, 254-258 (2000).
- [14] M. P. Neupane, S. Park II, S. J. Lee, K. A. Kim, M. Ho Lee y T. S. Bae. Study of Anodic Oxide Films of Titanium Fabricated by Voltammetric Technique in Phosphate Buffer Media. *Int. J. Electrochem. Sci.* **4**, 197-207 (2009).
- [15] M. Grätzel. Solar Energy Conversion by Dye- Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **44**, 6841-6851 (2005).
- [16] M. Grätzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A* **164**, 3-4 (2004).
- [17] D. Wei. Dye Sensitized Solar Cells. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 1103-1113 (2010).
- [18] E. Santos y W. Schmickler. *Electrocatalysis: From Fundamental Aspects to Fuel Cells* cap. 11 (Wiley, New Jersey, 2011).
- [19] V. E. Henrich y P. A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [20] U. Diebol. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53-229 (2003).
- [21] A. M. Schmidt, D. S. Azambuja y E. M. A. y Martini. Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution. *Corros. Sci.* **48**, 2901-2912 (2006).
- [22] W. Schmickler y E. Santos. *Interfacial electrochemistry* 2.ª ed. Cap. 11 (Springer, Berlin, 2010).
- [23] W. Schmickler y E. Santos. *Interfacial electrochemistry* 2.ª ed. Cap. 2 (Berlin: Springer, 2010).
- [24] W. Plieth. *Electrochemistry for materials science* 1.ª ed., 262 (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [25] C. G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry* 1.ª ed., 229 (Elsevier, Amsterdam, 2007).
- [26] J. A. Turner. Energetics of the Semiconductor- Electrolyte Interface. *J. Chem. Educ.* **60**, 327-329 (1983).
- [27] H. Gerischer. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochim. Acta* **35**, 1677-1699 (1990).
- [28] A. Geotzberger y C. Hebling. Photovoltaic materials, past, present, future. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62**, 1-19 (2000).
- [29] A. Kudo e Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253-278 (2009).
- [30] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas y C. C. Sorrel. Photoelectrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *Int. J. Hydrog. Energy* **27**, 991-1022 (2002).
- [31] S. R. Morrison. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes* (Plenum, New York, 1980).

- [32] A. M. Schmidt, D. S. Azambuja y E. M. A. Martini. Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution. *Corros. Sci.* **48**, 2901-2912 (2006).
- [33] D. Devilliers y E. Mahé. Modified titanium electrodes: Application to Ti/TiO₂/PbO₂ dimensionally stable anodes. *Electrochim. Acta* **55**, 8207-8214 (2010).
- [34] A. J. Bard y L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* 2.^a ed., 751 (John Wiley & Sons, New York, 2001).
- [35] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz y H. J. Scheel. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716-6723 (1996).
- [36] J. R. Bolton. Solar Fuels. *Science* **202**, 705-711 (1978).
- [37] A. J. Bard y M. S. Wrighton. Thermodynamic Potential for the Anodic Dissolution of n-Type Semiconductors: A Crucial Factor Controlling Durability and Efficiency in Photoelectrochemical Cells and an Important Criterion in the Selection of New Electrode/Electrolyte Systems. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1706 (1977).
- [38] H. Gerischer. On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **82**, 133-143 (1977).
- [39] P. Bhuvanawari, S. Iniyar y G. Ranko. A review of solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 1625-1636 (2011).
- [40] V. V. Tyagi, N. A. A. Rahim, N. A. Rahim y J. Selvaraj. Progress in solar PV technology: Research and achievement. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **20**, 443-461 (2013).
- [41] M. Grätzel. The Advent of Mesoscopic Injection Solar Cells. *Prog. Photovoltaics* **14**, 429-442 (2006).
- [42] A. Fujishima y X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C R Chim.* **9**, 750-760 (2006).
- [43] L. Kavan. Electrochemistry of Titanium Dioxide: Some Aspects and Highlights. *Chem. Rec.* **12**, 131-142 (2012).
- [44] X. Chen. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications. *Chinese J. Catal.* **30**, 839-851 (2009).
- [45] Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Tung y H. M. Lin. X-Ray absorption of nanocrystal TiO₂. *Nanostructured Materials* **9**, 355-358 (1997).
- [46] R. Brydson, B. G. Williams, W. Engel, H. Sauer, E. Zeitler y J. M. Thomas. Electron energy-loss spectroscopy (EELS) and the electronic structure of titanium dioxide. *Solid State Commun.* **64**, 609-612 (1987).
- [47] L. X. Chen, T. Rajh, W. Jäger, J. Nedeljkovic y M. C. Thurnauer. X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles. *J. Synchrotron Rad.* **6**, 445-447 (1999).
- [48] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama e Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *J. Phys. Chem.* **91**, 4305-4310 (1987).
- [49] L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice y V. Shklover. Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting titania layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of titanium trichloride. *J. Phys. Chem.* **97**, 9493-9498 (1993).
- [50] A. Henglein. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* **89**, 1861-1873 (1989).
- [51] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov y E. Pelizzetti. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes Rp = 1.0-13.4 nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* **99**, 16655-16661 (1995).
- [52] Y. Li, T. J. White y S. H. Lim. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **177**, 1372-1381 (2004).
- [53] K. M. Reddy, C. V. G. Reddy y S. V. Manorama. Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO₂. *J. Solid State Chem.* **158**, 180-186 (2001).
- [54] L. Braginsky y V. Shklover. Light absorption in TiO₂ nanoparticles. *Eur. Phys. J. D* **9**, 627-630 (1999).
- [55] M. Grätzel. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Prog. Photovoltaics* **8**, 171-185 (2000).
- [56] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles e I. J. Riess. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2053-2059 (2000).
- [57] M. Zukulova, A. Zukal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska y M. Grätzel. Organized Mesoporous TiO₂ Films Exhibiting Greatly Enhanced Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **5**, 1789-1792 (2005).
- [58] Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara y S. Yanagida. Dye-sensitized TiO₂nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 4157-4163 (2005).
- [59] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C. G. Granqvist y S. E. Lindquist. Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5709-5716 (2003).
- [60] D. Tafalla y P. J. Salvador. Analysis of the photocurrent transient behaviour associated with flatband potential shifts during water splitting at n-TiO₂ electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **220**, 285-295 (1989).
- [61] W. A. Smith, I. D. Sharp, N. C. Strandwitz y J. Bisquert. Interfacial band-edge energetics for solar fuels production. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2851-2862 (2015).
- [62] J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharpae y S. Ardo. Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci* **8**, 2811-2824 (2015).
- [63] R. E. Blankenship y et al. Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement. *Science* **332**, 805-809 (2011).
- [64] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa y W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 36). *Prog. Photovoltaics* **18**, 346-352 (2010).
- [65] M. Topic, K. Brecl y J. Sites. *Performance assessment of PV modules relationship between STC rating and field performance.* en *Proc. of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference* **1-2** (2006), 2141-2144.
- [66] A. G. Mantzila y M. I. Prodromidis. Development and study of anodic Ti/TiO₂ electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors. *Electrochim. Acta* **51**, 3537-3542 (2006).
- [67] X. Chen y S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891-2959 (2007).

- [68] A. L. Linsebigler, G. Lu y T. Yates Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735-758 (1995).
- [69] D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez y P. Salvador. Photoelectrochemical Behavior of Nanostructured WO₃ Thin-Film Electrodes: The Oxidation of Formic Acid. *Chem. Phys. Chem.* **7**, 2540-2551 (2006).
- [70] W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee y J. S. Song. Dyesensitized solar cells: Scale up and current-voltage characterization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1676-1680 (2007).
- [71] *Proyecto: El hidrógeno como vector energético. Estudio de celdas de combustible PEM. Electrolizadores y sistemas autónomos inteligentes. CI: 02/Ñ195.* Financiado por la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIyP) de la Universidad Nacional de Catamarca (UNCA). Fecha de inicio desde 01/2019 hasta 12/2020.