

Síntesis asistida por microondas de materiales híbridos nanoestructurados de TiO₂ y ZnO dopados con C para celdas solares sensibilizadas

J. R. Rangel-Méndez¹, J. Matos², L. F. Cházaro-Ruiz¹, A. C. González-Castillo¹, G. Barrios-Yáñez¹

¹ Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, México

² Departamento de biomateriales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Palabras Clave: TiO₂ y ZnO, dopaje con Carbono, celdas solares sensibilizadas

En este proyecto se sintetizaron materiales de TiO₂ y ZnO dopados con C por vía solvotérmica asistida por microondas. Se realizó un estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la síntesis de estos materiales. La caracterización de los materiales se realizó mediante las técnicas de fisisorción de N₂, DRX, XPS, MEB, UV-vis/RD y también se evaluaron sus propiedades electroquímicas. Las muestras sintetizadas presentan un importante corrimiento en la energía de la banda prohibida de los semiconductores con valores de 3.04 eV para TiO₂-C y 3.13 eV para ZnO-C, claramente inferiores a las energías de los semiconductores sin C. Nuestros resultados permiten concluir, que los materiales presentes podrían ser utilizados en celdas solares sensibilizadas.

Introducción

La luz solar es una de las fuentes alternativas de energía más atractiva, ya que es limpia y renovable. Las celdas fotovoltaicas comerciales actuales presentan desventajas como un alto costo y la emisión de químicos contaminantes durante su fabricación.

Se puede decir que el reporte sobre una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC, dye-sensitized solar cell) en 1991 por O'Regan y Grätzel [1] es el punto de partida de una nueva generación de celdas solares. La fotosensibilización de semiconductores fotoactivos como TiO₂ y ZnO requiere una inyección inducida por la luz visible de electrones o huecos en la banda de conducción o la banda de valencia, respectivamente [2]. Se ha reportado que los semiconductores dopados con carbono o nitrógeno presentan un corrimiento de la energía de banda prohibida hacia la región del visible y, en consecuencia, un aumento de la fotoeficiencia. Un candidato prometedor de materiales sensibles a la energía solar son las esferas huecas de TiO₂ dopadas con C debido a su mejor eficiencia de recolección de luz (LHE, Light Harvesting Efficiency) [3]. Pocos trabajos han reportado la síntesis asistida por microondas para obtener TiO₂ dopado con C [4]; los procesos asistidos por microondas permiten reducir el tiempo de reacción, y lo más importante un mejor control de la morfología y textura de los materiales debido a la uniformidad de la energía suministrada.

En este sentido, se realizó un estudio sistemático de la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la síntesis solvotérmica asistida por microondas de esferas híbridas

de TiO_2 y ZnO dopadas con C ($\text{TiO}_2\text{-C}$ y ZnO-C , respectivamente) usando sacarosa como fuente de carbono.

Materiales y Métodos

El $\text{TiO}_2\text{-C}$ y ZnO-C se obtuvieron disolviendo 0.5 g de isopropóxido de titanio (IV) (97%) o acetato de zinc (99.99%), según sea el caso, con 0.5 g de sacarosa (99.5%) en 9 mL de etanol (99.99%). La solución resultante fue expuesta a irradiación microondas (Microondas Monowave 400, Anton Paar) a una temperatura seleccionada (120°C y 150°C) durante un tiempo específico (30 y 150 min para cada temperatura). El sólido resultante se filtró, se lavó varias veces con etanol y se secó. Finalmente las muestras se sometieron a una calcinación a 550°C durante 5 h. Todas las muestras fueron denotadas como $\text{TiO}_2\text{-C}$ y ZnO-C seguido de la temperatura y el tiempo de síntesis respectivo.

La composición química se determinó mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) usando un espectrómetro PHI 5000 VERSAPROBE II. La morfología de las muestras se observó con un microscopio electrónico de barrido modelo FEI QUANTA 250-FEG. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó un difractómetro SmartLab RIGAKU. Los espectros UV-Vis/RD se corrieron en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR Agilent Technologies. El área superficial y la distribución de tamaño de poro se determinaron en un equipo ASAP 2020 Micromeritics. Finalmente, para la caracterización electroquímica se usó un potenciostato Bio-Logic.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran las micrografías MEB de ambos materiales sintetizados a 120°C durante 30 min y 150°C durante 150min. Se puede observar que las muestras de $\text{TiO}_2\text{-C}$ (Figura 1A y 1B) presentan una estructura en forma de agregados, compuestos por partículas interconectadas con un tamaño promedio de $0.32 \pm 0.06 \mu\text{m}$ para $\text{TiO}_2\text{-C-120-30}$ y de $0.38 \pm 0.10 \mu\text{m}$ para $\text{TiO}_2\text{-C-150-150}$. Es importante señalar la alta estabilidad térmica que presentan los materiales a base de TiO_2 , ya que su morfología no fue alterada al cambiar los parámetros de síntesis.

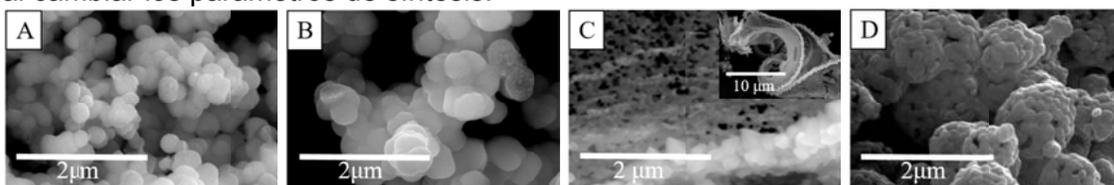


Figura 1. Micrografías MEB de $\text{TiO}_2\text{-C-120-30}$ (A), $\text{TiO}_2\text{-C-150-150}$ (B), ZnO-C-120-30 (C) y ZnO-C-150-150 (D).

Por otro lado, para la muestra de ZnO-C-120-30 (Figura 1C) es claro que no se logra la formación de partículas esféricas, sino que presenta una forma helicoidal conformada por nanopartículas con un tamaño promedio de $0.10 \pm 0.07 \mu\text{m}$. En contraste, en la Figura 1D se puede ver que la muestra ZnO-C-150-150 presenta una estructura de agregados de nanopartículas con un tamaño promedio de $0.97 \pm 0.23 \mu\text{m}$, mientras que las nanopartículas miden en promedio $0.18 \pm 0.04 \mu\text{m}$. Además, se puede apreciar que la muestra presenta espacios vacíos entre las nanopartículas, lo cual nos indica que nuestras partículas pueden ser huecas.

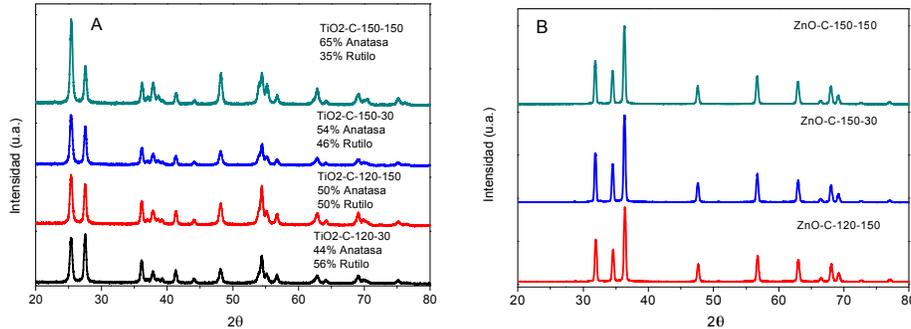


Figura 2. Difractogramas de los materiales de $\text{TiO}_2\text{-C}$ (A) y de ZnO-C (B).

La Figura 2A nos muestra que todos los difractogramas de los materiales sintetizados de $\text{TiO}_2\text{-C}$ se componen de las fases cristalinas Anatasa (PDF-01-083-1286) y Rutilo (PDF-01-084-1283). El porcentaje de estas fases varía al modificar los parámetros de síntesis, aumentando la presencia de la fase Anatasa al incrementarse el tiempo y la temperatura de reacción. Los difractogramas de ZnO-C (Figura 2B) exhiben la presencia de la estructura cristalina hexagonal del ZnO (PDF-00-036-1451), sin mostrar un cambio significativo por la modificación de los parámetros de síntesis. En ninguno de los difractogramas de las muestras sintetizadas se encontró algún pico relacionado con Carbono, que es indicio del bajo porcentaje en peso que tiene respecto al TiO_2 o al ZnO .

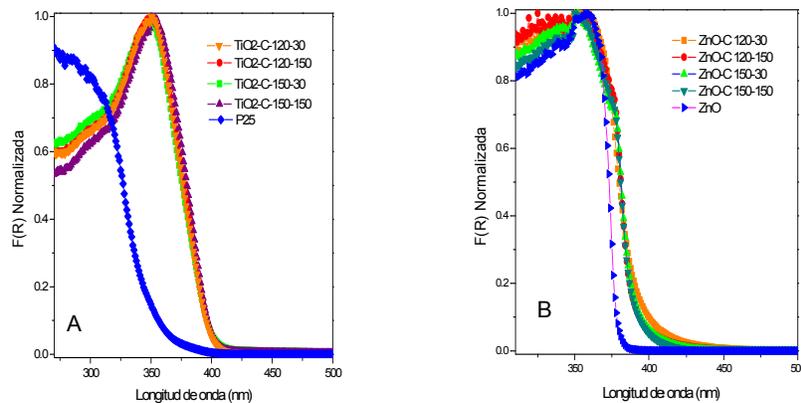


Figura 3. Espectros UV-Vis/RD graficados como la función Kubelka-Munk de la reflectancia ($F(R)$) de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-C}$ (A) y ZnO-C (B).

Los espectros UV-Vis/R muestran la típica banda de absorción, atribuida al proceso de transferencia de carga de O_2^- a Ti^{4+} o O_2^- a Zn^{2+} responsable de la energía de banda prohibida (E_{bg} , Energy band gap) de los semiconductores [5]. Como se puede ver en la Figura 3A, las muestras de $\text{TiO}_2\text{-C}$ presentan un corrimiento de su E_{bg} hacia el rango del visible (3.04-3.05 eV) en comparación con el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (3.26 eV); esto se debe al dopaje de Carbono dentro de la estructura del TiO_2 , lo que nos indica la formación de puntos cuánticos. Este resultado es muy prometedor porque una mejor dispersión de fotones dentro de la esfera puede ser lograda y en consecuencia, se espera un mejor parámetro LHE. En relación a las muestras de ZnO-C (Figura 3B), presentan un ligero corrimiento de su E_{bg} hacia el rango del visible (3.13-3.18 eV) en comparación con el ZnO comercial (3.27 eV); lo cual también se puede asociar a la presencia del Carbono. Las E_{bg} de las

muestras se estimaron a partir de las líneas tangentes en las curvas de la función de Kubelka-Munk modificada como ya se ha reportado [3].

Agradecimientos

A CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética FSE-2014-02-245467, Programa Basal Chileno PFB-27, y FONDEF Chileno: ID15i10321 por el apoyo brindado para la realización de este proyecto. A las técnicas M. en C. Dulce Partida Gutiérrez y M. en C. Ana Peña Maldonado por su asistencia técnica. Al LINAN y proyecto INFR-2014-01-224220 por la infraestructura para realizar parte de la caracterización de los materiales.

Referencias

1. O'regan, B. and Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *Nature*, **353**(6346), 737-740.
2. Macyk, W., Szaciłowski, K., Stochel, G., Buchalska, M., Kuncewicz, J., and Łabuz, P. (2010). Titanium (IV) complexes as direct TiO₂ photosensitizers. *Coordination Chemistry Reviews*, **254**(21), 2687-2701.
3. Matos, J., García, A., Zhao, L., and Titirici, M. M. (2010). Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. *Applied Catalysis A: General*, **390**(1), 175-182.
4. Hsu, C. W., Chen, P., & Ting, J. M. (2013). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ mesoporous beads having C and/or N doping for use in high efficiency all-plastic flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**(3), H160-H165.
5. Wang, C., Li, Q., Mao, B., Wang, E., and Tian, C. (2008). "A different chemical route to synthesize ZnO nanoparticles". *Materials Letters*, **62**(8), 1339-1341.