

ÓXIDOS METÁLICOS SEMICONDUCTORES PARA APLICACIONES EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS CON VISIBLE

A. Fernández-Calzado, B. Sotillo, P. Fernández

Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid. Plaza de Ciencias, 1, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid, España, adriaf04@ucm.es

Resumen: Los óxidos semiconductores pertenecientes a diversas familias son candidatos idóneos para su aplicación en procesos fotocatalíticos. Uno de los retos que afrontan estos procesos en la actualidad es la mejora de su eficiencia bajo irradiación con luz solar. En este estudio se propone el crecimiento y caracterización de nanoestructuras de óxidos semiconductores basados en las familias ZnO y CuO. El método de crecimiento seleccionado es el calentamiento resistivo de hilos de Zn y Cu, para producir los correspondientes óxidos. Por su parte, las nanoestructuras aumentan la superficie eficaz para la fotocatalisis. Se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva de los materiales obtenidos mediante técnicas basadas en microscopía electrónica de barrido y espectroscopías ópticas. El método que hemos seguido y las condiciones utilizadas en este estudio presentan resultados prometedores y se estima factible su uso en experimentos de fotocatalisis.

1. INTRODUCCIÓN.

Los nanohilos, y las nanoestructuras en general, se han estudiado en estas últimas décadas por sus diferentes propiedades y aplicaciones frente a las que presentan los mismos materiales masivos. Nuestra meta es crecer nanoestructuras de un óxido metálico, aumentando la relación superficie-volumen y mejorando la superficie eficaz del sistema para su uso en fotocatalisis. Las técnicas actuales necesitan largos tiempos de tratamiento y son costosas. En base a recientes publicaciones, se ha optado por emplear las pérdidas energéticas por efecto Joule que aparecen en un metal cuando se hace circular una corriente a través de él. Modulando la corriente se puede controlar la temperatura durante el crecimiento. Con este método se reduce el tiempo y los costes del tratamiento, logrando una alta densidad de nanoestructuras.

Las posibles aplicaciones de estas nanoestructuras son muy variadas, como ser parte de dispositivos emisores de campo, guías de ondas, e incluso en nanoelectrónica. En este trabajo nos vamos a enfocar en los procesos de fotocatalisis con luz solar. Las especificaciones requeridas para esta aplicación serían las siguientes: se debe disponer de un hilo, cuyo recubrimiento sea el de un óxido con banda de energía prohibida en el rango del visible. El principal problema que tienen los óxidos con este tipo de banda prohibida es que tienen una eficiencia fotocatalítica muy baja [1].

El caso ideal sería utilizar un material que tenga muy buena eficiencia en fotocatalisis, aunque presente una banda de energía prohibida ubicada en el ultravioleta, como el óxido de zinc [7], y doparlo con impurezas que aumenten su absorción en el visible [2]. Así se consiguen eficiencias fotocatalíticas altas para luz en el rango visible (radiación solar), ahorrando costes energéticos.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

Los materiales precursores son hilos de Zn de 0.25 mm de diámetro y pureza superior al 99.99%. También se ha trabajado con hilos de Cu extraídos de cables, de 0.2 mm

de diámetro. El método de calentamiento resistivo utilizado para realizar los tratamientos térmicos consistió en colocar hilos de unos 7 cm de longitud, con los extremos contactados a unos electrodos metálicos, para posteriormente hacer circular una corriente a través de estos. El sistema experimental empleado se muestra en la figura 1. Por comparación con trabajos previos [4,5], realizamos pruebas de corriente en el rango de 3.2–4.2A, obteniendo los mejores resultados en términos de densidad de nanoestructuras para una corriente de 3.8A. Por otro lado, estudiamos el efecto de subir gradualmente la corriente o de mantener desde el inicio la corriente máxima, con lo que vimos que el crecimiento era más reproducible y homogéneo al usar el segundo método. Cabe destacar que todos los tratamientos realizados han sido de unos 30-40 segundos de duración.

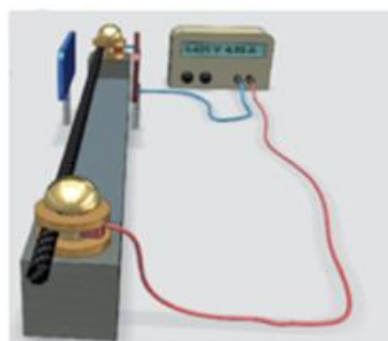


Figura 1. Esquema experimental del sistema de calentamiento resistivo [6].

Para la caracterización de la morfología de las nanoestructuras se ha usado un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect SEM. El análisis composicional de las muestras se ha realizado con microanálisis de rayos X (EDS) con un detector Bruker, AXS Quantax acoplado a un Leica 440 SEM o un detector QUANTAX 70 incorporado a un Hitachi TM3000. La fotoluminiscencia (PL) de las muestras se ha analizado utilizando un microscopio confocal LabRAM HR800, excitando con un láser UV de He-Cd de 325 nm de longitud de onda y con un láser de

He-Ne de 633 nm para espectroscopía Raman. Para investigar la cátodo-luminiscencia (CL) con SEM de estas muestras se ha empleado una CCD Hamamatsu PMA-12 en un Hitachi S-2500 SEM.

Basándonos en otros estudios sobre fotocatalisis [3,4] se hicieron las pruebas de fotocatalisis usando Rodamina B (marca Sigma-Aldrich con una pureza mayor o igual al 95%) para preparar una disolución madre con 10 mg del colorante en 10 ml de agua destilada. De esta forma se consigue una concentración de 100 ppm. Posteriormente, para conseguir los 2.5 ppm usados en las pruebas de fotocatalisis se diluyeron 12.5 ml de esta disolución madre en 500 ml de agua destilada y se agitó. Se introdujeron alícuotas de 5ml en pequeños recipientes de vidrio, usando siempre uno de referencia frente al que tenía el fotocatalizador. Se comprobó la degradación del colorante midiendo curvas de absorción de luz visible con un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Procederemos a discutir los resultados obtenidos en este trabajo atendiendo al metal utilizado en cada fase. Mostraremos la caracterización practicada a las muestras y la información que extraemos de ella. Primero veremos el caso del hilo de zinc en profundidad y seguiremos con el hilo de cobre. Posteriormente, destacaremos los datos obtenidos cuando trenzamos un hilo de cobre con uno de zinc y los sometemos a un calentamiento resistivo. Para finalizar, mostraremos el comportamiento de estos hilos en experimentos de fotocatalisis.

3.1. Hilo de Zinc.

Tras el tratamiento térmico, aparece una capa uniforme de óxido recubierta de nanoestructuras en la superficie del hilo de Zn. Para estudiar la morfología de estos crecimientos se utilizó la microscopía electrónica de barrido, como se ve en la Figura 2. Se observa una alta densidad de nanohilos distribuidos homogéneamente, de longitudes comprendidas entre 1 y 2 μm y diámetros de hasta unos pocos cientos de nanómetros. Como el tratamiento térmico se hace con el hilo expuesto al aire de la atmósfera, es esperable que se produzca una oxidación en la capa externa del mismo [4]. Para confirmar este hecho, realizamos medidas de EDS, que nos aportará información sobre la composición elemental de la muestra, siendo en nuestro caso Zn y O [14].

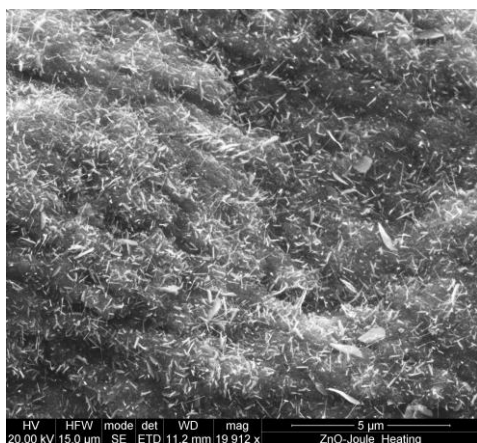


Figura 2. Imagen SEM del crecimiento con Zn a 3.8 A.

A continuación, se caracterizó esta capa exterior preparando un corte transversal del hilo tratado. Los resultados que arroja el estudio de la sección transversal muestran que la capa que se observa en las imágenes SEM (a) y EDS (b) de la Figura 3, es de unas 14 μm de espesor de acuerdo con la línea de EDS medida (Figura 4).

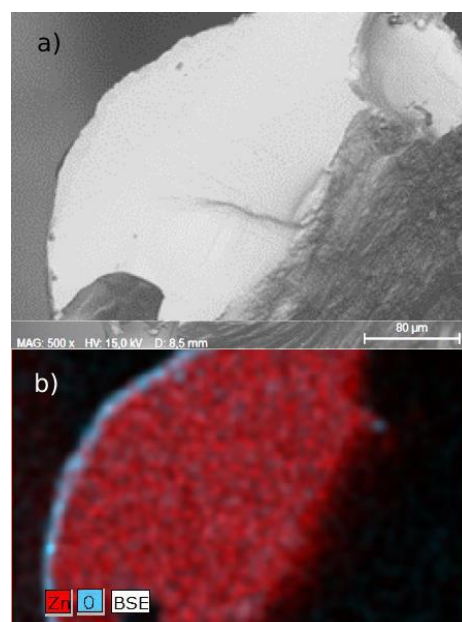


Figura 3. Imagen SEM (a) y análisis por EDS (b) de la sección transversal de un hilo de zinc tratado.

Con este análisis se concluye que tras el tratamiento térmico aparece, efectivamente, una capa externa con gran presencia de oxígeno. Es decir, aún no se puede confirmar que realmente tengamos ZnO. Para ello se tiene que recurrir a las técnicas de fotoluminiscencia (CL), cátodo-luminiscencia (PL) y espectroscopía Raman.

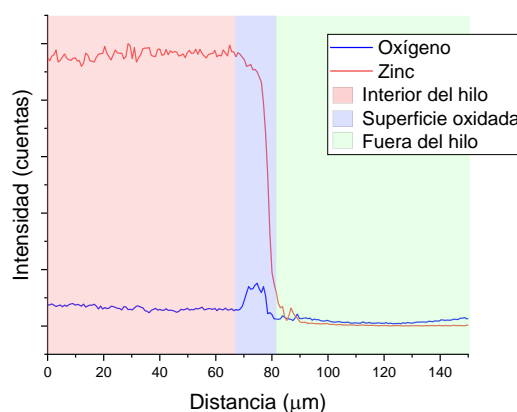


Figura 4. Perfil de composición (EDS) para medir la anchura de la capa de óxido formada.

La formación del ZnO se confirma al realizar espectros de luminiscencia. La Figura 5 muestra los espectros de PL y CL, donde se ven las bandas de emisión características del ZnO. Se identifica el pico de emisión de la banda de energía prohibida del ZnO [9] y el debido a los defectos del material. Las diferencias en la segunda banda se deben al cambio en el haz de excitación y, por lo tanto, el peso relativo de las distintas transiciones asociadas a defectos. Cabe destacar que la elevada intensidad de la banda visible indica que estamos ante un óxido de zinc

no estequiométrico, deficitario en O. Esto se puede confirmar gracias al espectro Raman obtenido excitando con un láser de 325nm (Figura 6). En él se identifica el pico característico del ZnO, correspondiente al modo $E_1(LO)$ y sus resonancias, en concordancia con otros estudios [8].

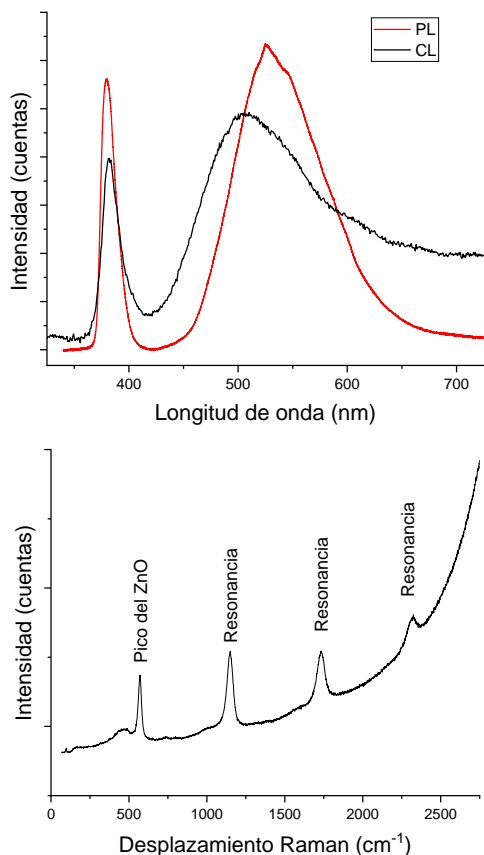


Figura 5 y 6. (5) Espectros de PL y CL del hilo de zinc tratado. (6) Espectro Raman tomado con una longitud de onda de excitación de 325nm de un hilo de ZnO.

En este trabajo, se pretende aprovechar la radiación solar, y su radiación en el visible. Por esta razón, aunque el ZnO se ha estudiado ampliamente para fotocatalisis [7], se va a intentar mejorar la absorción de luz solar utilizando hilos de Cu. Las propiedades que exhibe el CuO, como su banda de energía prohibida de 2.7eV (≈ 460 nm), lo hacen un candidato adecuado con el que trabajar en concomitancia con el Zn [2].

3.2. Hilo de Cobre.

A la hora de elegir qué material con banda de energía prohibida en el visible vamos a utilizar, nos hemos basado en estudios que hayan intentado hacer el tratamiento térmico del mismo por calentamiento Joule [5,6]. Debido a sus propiedades y a la existencia de estudios previos que han empleado esta misma técnica de tratamiento, se eligió el cobre como el material a estudiar.

Se ha conseguido un recubrimiento formado por cristales submicrométricos y nanohilos de longitudes 1-2 μ m. La emisión luminiscente del CuO es muy débil, por lo tanto, nos basaremos en los resultados de espectroscopía Raman para verificar la formación de la capa de CuO. La figura 7 muestra los picos correspondientes a los modos activos Raman en CuO [10]. El pico de 288 cm^{-1} corresponde al modo A_g y los picos de 330 y 621 cm^{-1} a los dos

modos B_g . Gracias a este análisis se confirma que la composición del recubrimiento es de óxido de cobre.

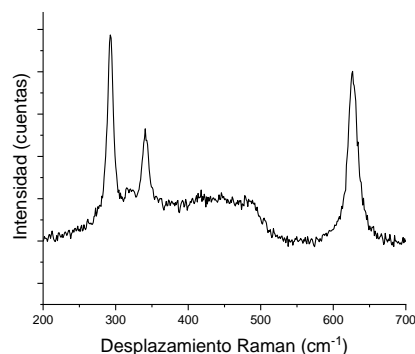


Figura 7. Espectro Raman del hilo de cobre tratado, excitado con una longitud de onda de 325nm.

Se realizó análisis por EDS para identificar la composición de los hilos, cuyos picos confirman la presencia de Cu y O [11]. También se utilizó la sección transversal de una de nuestras muestras para averiguar el ancho de la capa de óxido crecida, que en este caso es de unos 6 μ m.

3.3. Hilos trenzados.

Tras estos experimentos se decidió combinar ambos materiales para tratar de conseguir un dopado cruzado (ZnO:Cu y CuO:Zn) y comprobar la posible mejora de la eficiencia fotocatalítica en el rango visible. Para ello se entrecruzaron los hilos de Cu y Zn fuertemente, y se introdujeron en el sistema de calentamiento Joule. En este caso se determinó que las condiciones óptimas de crecimiento eran 9A de corriente durante 30 segundos. Con SEM vimos una mejora sustancial en la densidad de nanohilos crecidos tras el tratamiento térmico (Figura 9).

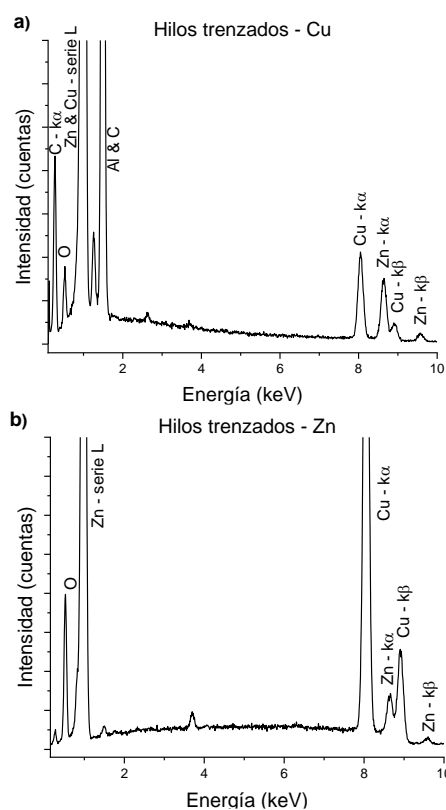


Figura 8. Espectros EDS de los hilos trenzados tratados: a) Hilo de Cu; b) Hilo de Zn.

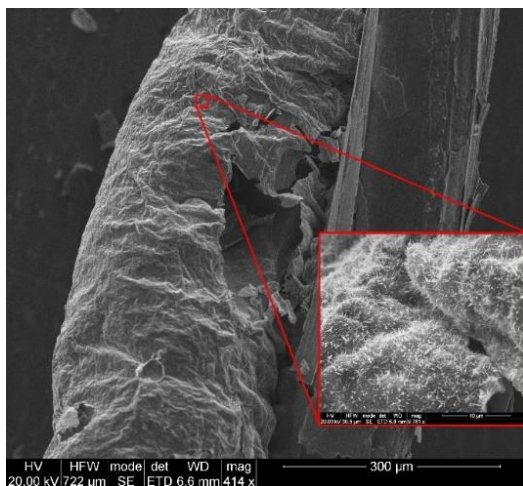


Figura 9. Imagen SEM de los nanohilos trenzados.

Para comprobar si el dopado cruzado que estamos buscando se ha producido debido al calentamiento resistivo, se han obtenido espectros EDS de los hilos trenzados de manera independiente (Figura 8). Los resultados obtenidos confirman la presencia de cobre en el hilo de Zn y viceversa. Además, se aprecian picos característicos del C y Al debido al porta-muestras y a la cinta de carbono que fijó el hilo al mismo. Tras esto, se evaluó la capacidad fotocatalítica de estas muestras.

3.4. Pruebas de fotocatalisis.

Para realizar los experimentos en fotocatalisis [12,13], se utilizaron dos recipientes con una disolución de Rodamina B. Se introdujo uno de los hilos trenzados tratados en uno dejando el otro solo con la disolución. Esto se hace para eliminar la componente de la propia degradación (si la hubiera) de la disolución por la mera exposición a radiación sin catalizador. Se toman imágenes y alícuotas tras ciertos períodos de exposición y se elabora un estudio de absorbancia (Figura 10).

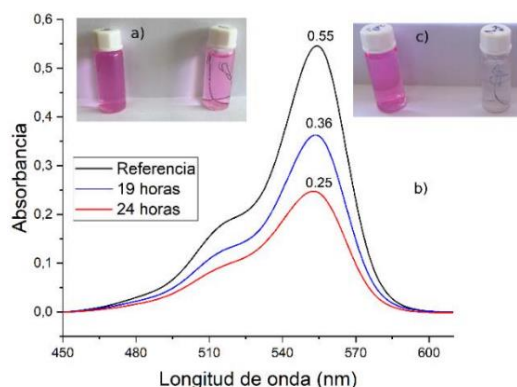


Figura 10. Espectros de absorción: a) Tras 5 días de exposición solar; b) Tras 24 horas de exposición.

Como se observa en estas gráficas el pico de absorción característico de la rodamina disminuye de intensidad a medida que transcurre el tiempo, indicativo de la degradación del colorante. Buscando el tiempo de exposición necesario para la degradación completa de la Rodamina se aprecia que ocurre tras 5 días de exposición solar en este sistema (Figura 11c). Este tiempo puede deberse a diferentes factores como la formación de una capa de di-

solución degradada en torno al hilo, que dificulte el proceso y a la menor cantidad de fotocatalizador utilizada en relación con otros estudios.

4. CONCLUSIONES.

Las muestras obtenidas presentan una capa uniforme de óxido metálico, crecida en tiempos de tratamiento muy cortos, del orden de decenas de segundos. La eficiencia de este método es indiscutible respecto a otras opciones más caras y que requieren más tiempo. Una ventaja adicional de este tipo de crecimiento para la fotocatalisis, frente al uso de nanopartículas en suspensión, por ejemplo, es su fácil recuperación. La configuración que arroja mejores resultados es la de los hilos trenzados, por su recubrimiento nanoestructurado significativo y uniforme, además de un ligero dopado mixto en la intercara. Se ha medido la acción fotocatalítica respecto de la degradación propia de la disolución de Rodamina B con un espectrofotómetro. Los resultados obtenidos muestran una importante degradación del colorante con la exposición a radiación solar. Sumado a otras ventajas ya mencionadas del uso de este método finalizamos destacando lo prometedoros que son los resultados obtenidos en este trabajo. Avances futuros en este campo podrían permitirnos limpiar de contaminantes nuestras aguas residuales.

5. REFERENCIAS.

- [1] Pirhashemi, M., et al. *Journal of industrial and engineering chemistry*, **62**, 1-25 (2018).
- [2] Samadi, M., et al. *Thin Solid Films*, **605**, 2-19 (2016)
- [3] Kumar, et al. *Interface Science and Technology*. **31**. Elsevier, 285-312 (2020).
- [4] Urbieta, A., et al. *CrystEngComm*, **20**(31), 4449-4454 (2018).
- [5] Piqueras, J., & Hidalgo, P. *physica status solidi (a)*, **218**(24), 2100323 (2021).
- [6] Emanuela, Filippo, et al. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **60**, 59-64 (2014).
- [7] Ong, Chin Boon, et al. *Renew.Sust.Energ.Rev.* **81** 536-551 (2018)
- [8] Ahamed, M., et al. *J.Nanomater*, **2014** (2014).
- [9] Xiong, G., et al. *Journal of Applied Physics*, **101**(2), 024317 (2007).
- [10] Xu, J. F., et al. *J.Raman Spectrosc*, **30**(5), 413-415 (1999).
- [11] Han, W. K., et al. *Appl.Surf.Sci.* **252**(8), 2832-38 (2006).
- [12] Flores-Carrasco, G., M.; Urbieta, A., Fernández, P. et al. *Catalysts*, **11**, 71 (2021).
- [13] Gaya, U. I., et al. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, **9**(1), 1-12 (2008).
- [14] Li, J. Y., et al. *Journal of crystal growth*, 233(1-2), 5-7 (2001).