

Composito nanocrystalino novedoso de CuO-TiO₂: inyección de electrones del CuO al TiO₂ iluminando con luz visible sin voltaje de polarización

E. Vigil^{a,b}, J.A. Ayllón^c, S. Sánchez^{b,d}, L. Azúa^{a,b}

- a) Facultad de Física, Universidad de La Habana; evigil@fisica.uh.cu †
b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales
c) Dpto. de Química, Universidad Autónoma de Barcelona.
d) Dpto. de Física, ISPJAE

Recibido el 15/7/2008. Aprobado en versión final el 01/07/2009

Sumario. Capas del composito CuO-TiO₂ fueron preparadas a temperatura ambiente sobre substratos de vidrio conductor utilizando una novedosa técnica de fotodeposición seguida por un tratamiento térmico en aire para oxidar completamente todas las especies de cobre. Las capas fueron depositadas gracias a las propiedades fotocatalíticas del TiO₂. Se irradiaó con UV cercano a través del vidrio conductor en contacto con una suspensión acuosa de TiO₂. La misma contenía en solución nitrato de cobre (II) y etanol. Se fabricaron estructuras constituidas por un vidrio conductor (ITO), el composito CuO-TiO₂, un polímero conductor de huecos y un contacto de Ag. Iluminando esta estructura, sin voltaje de polarización, se obtiene una corriente de cortocircuito cuyo sentido indica que se inyectan electrones del óxido de cobre al TiO₂. Se analiza la dependencia en el tiempo de esta fotocorriente de corto circuito al interrumpir la iluminación.

Abstract. Films of CuO-TiO₂ composite were prepared at room temperature on conducting glass substrates using a novel photodeposition technique followed by temperature annealing in order to completely oxidize all copper species. Films were deposited exploiting TiO₂ photocatalytic properties. Near UV radiation passed through the substrate in contact with an aqueous TiO₂ suspension containing copper(II) nitrate and ethanol in solution. Structures formed by the conducting glass (ITO), the CuO-TiO₂ composite, a hole conducting polymer and a silver contact were assembled. Illuminating this structure, without a bias voltage, a short-circuit photocurrent is produced. Its direction indicates that electrons are injected from the copper oxide to the TiO₂. This photocurrent dependence with time is analyzed after light is shut off.

Palabras claves: Fotodeposición 81.15.-z, CuO-TiO₂ 78.66.-w

1 Introducción

Recientemente se ha reportado una técnica de fotodeposición simple que no necesita de calentamiento ni de atmósfera controlada¹. Se diferencia de la fotodeposición convencional² en que se basa en las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio. Este es un material extensamente estudiado siendo su fotoactividad una propiedad

muy bien conocida³. Se debe a la absorción de fotones con energías en la zona violeta y ultravioleta (longitud de onda menor que 410 nm) que provoca el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, quedando en la primera estados vacíos o huecos. Ambos portadores de carga pueden provocar reacciones químicas, bien de oxidación (huecos) o de reducción (electrones), si ellos alcanzan la superficie del TiO₂³. Aunque el

TiO₂ es insoluble en agua, utilizando polvo nanocristalino pueden obtenerse suspensiones coloidales del mismo. Esto permite que el TiO₂ al ser iluminado con radiación UV actúe como fotocatalizador de la oxidación y/o reducción de especies disueltas en estas suspensiones, conduciendo así a la nucleación y deposición del compuesto. La reducción de cobre (II) en solución acuosa sobre TiO₂ con radiación UV ha sido bien documentada^{4, 5, 6}. La posterior oxidación térmica de capas de Cu-TiO₂ conduce a las capas del compuesto CuO-TiO₂, el cual tiene aplicación perspectiva en celdas solares incluyendo las nanoestructuradas con absorbente inorgánico^{7, 8}. Además, las propiedades fotoelectroquímicas de los compuestos de Cu_xO-TiO₂ nanoestructurados son ventajosas para la producción de hidrógeno por fotólisis del H₂O^{9, 10, 11}.

Se logra la fotodeposición de Cu/TiO₂ nanoestructurado sobre vidrio conductor con vistas a obtener una estructura de capas sensible a la luz visible. La capa del óxido conductor sobre el vidrio lo hace menos transparente en la zona UV por lo que se introdujeron algunas modificaciones respecto a lo reportado anteriormente¹. En la Fig. 1 se muestra el esquema utilizado para la fotodeposición en el presente trabajo. El cobre(II) presente en la solución precursora, es reducido por los electrones fotogenerados en la superficie del TiO₂ pero un compuesto fácilmente oxidable debe estar presente en el sistema para garantizar que los huecos sean extraídos, directa o indirectamente, por la formación del radical hidroxilo. Se evita así la acumulación de huecos en la superficie del fotocatalizador; lo cual podría detener la actividad de éste o causar la reoxidación del cobre^{12, 13}. En este trabajo, se continúa el estudio de la fotodeposición de capas del compuesto de Cu-TiO₂ anteriormente reportada¹ con posterior tratamiento térmico para formar el compuesto CuO-TiO₂ y se fabrica una estructura formada por el vidrio conductor, el compuesto CuO-TiO₂, un polímero conductor de huecos y un contacto de plata.

2 Detalles experimentales

2.1 Reactivos y substratos. Se utilizó polvo de dióxido de titanio nanocristalino Degussa P-25 (anatasa 80 %, rutilo 20 %). El etanol y el Cu(NO₃)₂·3H₂O (grado analítico ambos, suministrados por Fluka y Panreac, respectivamente) fueron utilizados sin purificación ulterior. El nitrato de cobre fue seleccionado como la fuente de cobre (II) porque el anión de nitrato no es generalmente adsorbido en la superficie del óxido; por lo tanto, una capa del compuesto más pura puede esperarse. Como una especie orgánica captadora de "huecos" es necesaria para favorecer la reducción de iones de cobre, se añadió etanol a la solución.

Se empleó para la preparación de la suspensión agua doblemente deionizada en un sistema Milli-Q (Millipore, conductividad < 0.05 μS/cm).

Se utilizaron vidrios conductores con capa de In₂O₃:Sn (ITO) de 15 Ω/cuadro. Estos se limpiaron apli-

cando ultrasonido a los vidrios sumergidos en etanol durante 5 min y 5 min más en agua.

2.2 Composición del baño químico. El polvo nanocristalino de TiO₂ (0.5 g) y el Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.1 g) se dispersaron en 100 ml de agua utilizando ultrasonido durante 30 min con vistas a garantizar que el TiO₂ permaneciera en suspensión durante la realización de los experimentos. Después se agregó etanol (1.0 ml) y se aplicó ultrasonido durante 5 min más. El aspecto de las suspensiones obtenidas es similar al de la leche.

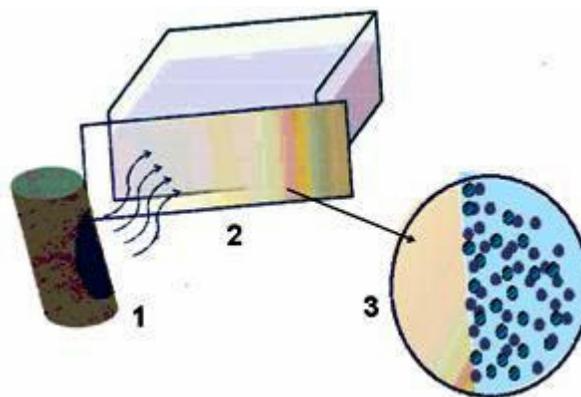


Figura 1. Esquema del montaje experimental para la fotodeposición del compuesto. 1.- Lámpara de Hg. 2.- Recipiente conteniendo suspensión precursora y que soporta al vidrio conductor (ITO). 3.- Detalle ampliado de la interfaz entre el ITO y la suspensión precursora.

2.3 Fotodeposición. Como se muestra en la Fig. 1, se puso en contacto la superficie del sustrato donde se quiere depositar con la suspensión precursora. Los substratos (vidrio conductor) fueron expuestos a la radiación UV a través de la cara externa, no conductora. Se utilizó una lámpara de mercurio de 125 W manufacturada por Cathodeon (HPK). Se irradió durante 15 minutos con el sustrato situado frente a la lámpara a 5 cm de ella (ca. 1mW/cm² en el UVA medido con el fotómetro UVA-365 Lutron). Dado el valor de banda prohibida de la anatasa (3.2 eV) y el rutilo (3.0 eV) basta con el ultravioleta cercano para crear electrones y huecos en el TiO₂. Con el esquema utilizado que se muestra en la Fig. 1, se logró aumentar la eficiencia del proceso de fotodeposición de Cu-TiO₂ respecto a lo anteriormente reportado colocando el sustrato horizontalmente¹. Después de la deposición, el sustrato se enjuaga con agua deionizada (Milli-Q). Durante la irradiación no se observó evaporación del solvente; ocurriendo solo pequeños incrementos de temperatura.

2.4 Tratamiento térmico. Las muestras fueron introducidas en el horno a temperatura ambiente. Se calentó aumentando la temperatura gradualmente para evitar cambios bruscos que dañaran la muestra y una vez que se alcanzaron 400 C, las muestras fueron dejadas en esta temperatura por 3h. Se esperó para sacar las muestras a que el horno se enfriara lentamente.

2.5 Estructura analizada. La estructura analizada está constituida por un sustrato (ITO), el compuesto CuO-TiO₂, un polímero conductor de huecos (Pedot, Ref. 560596 Aldrich: Poly(3,4- ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate), disperso en H₂O al 2.8%), y contacto de plata sobre este último. El polímero conductor se depositó utilizando la técnica de “paint-on” y el contacto de Ag se realizó con pintura de Ag.

2.6 Técnicas de caracterización. La transmitancia óptica de las capas delgadas se midió en un espectrómetro UV-visible marca Helios γ (Thermo Electron Corporation). Un vidrio conductor limpio idéntico a los empleados fue utilizado como “blanco” para eliminar la absorción de la capa conductora.

Las mediciones de fotocorriente producida por la estructura basada en el compuesto depositado sobre ITO se realizaron utilizando un picoamperímetro Keithley 6487 e iluminando con una lámpara de Xenón de 250W. Se registró la disminución de la fotocorriente en el tiempo.

3 Resultados y discusión

Se comprobó que la dispersión de la radiación en la suspensión coloidal limita su penetración para fotoactivar al TiO₂ suspendido y por consiguiente, solo en el espesor de suspensión más cercano al sustrato el cobre (II) es reducido. El TiO₂ suspendido es codepositado, y un material mezclado (composito) se obtiene. El volumen de solución en el recipiente utilizado puede considerarse prácticamente infinito y garantiza que se repongan tanto el TiO₂ suspendido como el Cu(II) disuelto cuyas concentraciones disminuyen en la región contigua al ITO al pasar a formar la capa depositada. Se comprobó que la capa depositada limita la penetración de la luz por lo que para los tiempos empleados los espesores prácticamente no dependen del tiempo de irradiación. La concentración de nitrato de cobre (II) y etanol, así como también la cantidad de TiO₂ suspendido, determinan las características y cantidad del material depositado¹.

Las capas depositadas presentan una apariencia uniforme rojo-carmelita. Si bien las capas depositadas no se adhieren fuertemente al sustrato, las películas tratadas térmicamente presentan una buena adhesión. Resisten la prueba con cinta adhesiva aunque no son resistentes a rayaduras. El tratamiento térmico ennegrece las muestras, en concordancia con una oxidación del cobre presente a óxido de cobre (II). El espesor de las capas es de 500 nm medido usando un perfilómetro.

En la Fig. 2 se observan espectros de extinción, o sea, el inverso del logaritmo de la transmitancia que coincidiría con la absorbancia si no hubiera dispersión. No obstante, la dependencia espectral de la absorbancia predomina sobre la de la dispersión y determina la forma del log(1/T) en la Fig. 2. Las dependencias mostradas en esta figura corresponden a muestras típicas calcinadas y no calcinadas del composito. El espectro típico correspondiente a muestras no-calcinadas (fig.2), muestra una disminución rápida con el aumento de longitud de onda

en el rango de 300-400 nm explicable por la forma espectral de la absorción del TiO₂. Como se conoce, la absorción aumenta para las energías del fotón por encima de la banda prohibida. Como la $E_{gap} = 3,2$ eV para la anatasa, las energías del fotón superiores a 3,2 eV (o longitudes de onda por debajo de 385 nm) son absorbidas. Además, la fase rutilo presente en menor proporción también provoca absorción por debajo de 415 nm. El espectro de la muestra no-calcinada (Fig. 2) también muestra un máximo alrededor de 600 nm. Este máximo se relaciona con la resonancia plasmónica de nanopartículas de Cu. Según Chan¹⁴ un pico de resonancia plasmónica aparece para las longitudes de onda por encima de 600 nm. Su posición, intensidad y semiancho espectral dependen del tamaño de los nanocrisales. En nuestro caso el máximo no está bien definido (602-606 nm). Esto podría ser debido a una distribución en el tamaño de los nanocrisales. Estos resultados indican la presencia de cobre metálico, o sea, se confirma la reducción del Cu(II) presente en la solución por el TiO₂.

El espectro típico de muestras calcinadas (Fig. 2) evidencia la desaparición del máximo existente en las no calcinadas debido a la oxidación del cobre metálico. Se observa un aumento de la absorción para el rango 350-580 nm relativo a las muestras no calcinadas. Este incremento se explica por la absorción de luz por el CuO. Estudios anteriores de difracción de rayos X realizados¹ indican que el CuO no está presente en las muestras sin calcar y aparece después por la oxidación que provoca el tratamiento térmico en presencia de aire.

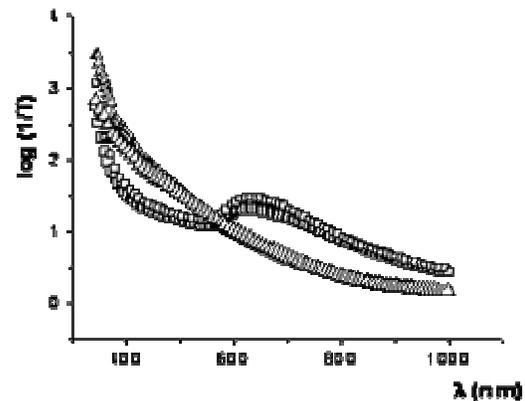


Figura 2. Dependencia espectral del log del inverso de la transmitancia correspondiente a 2 muestras no-calcinadas (\square) y calcinadas (Δ).

Para comprobar si bajo iluminación son inyectados electrones del óxido de cobre al dióxido de titanio se investigó si se producía una fotocorriente al iluminar la estructura de capas formada por el vidrio conductor (ITO), el CuO-TiO₂, un polímero conductor de huecos (PEDOT) y un contacto de Ag. Para que haya flujo de electrones hacia el TiO₂, la banda de conducción del óxido de cobre debe estar por encima de la banda de conducción del TiO₂ al menos cuando se ilumina. Se ha

reportado evidencia anterior de que esto se cumple¹⁰. Adicionalmente, para el composito obtenido, el transporte de electrones en el TiO₂ hasta el ITO solo sería posible si los nanocristales se auto-organizan uniéndose entre sí nanocristales de TiO₂ o los electrones deben atravesar nanocristales de CuO. La primera alternativa parece ser más plausible que la segunda.

En el experimento se filtró la luz de la lámpara de xenón para eliminar la componente violeta y ultravioleta que pudiera excitar electrones en el TiO₂ y se iluminó a través del ITO para crear pares electrón-hueco en el CuO. Sin aplicar voltaje, se comprobó que se origina una fotocorriente de cortocircuito cuyo sentido corresponde a un flujo de electrones del CuO al TiO₂.

El que la estructura descrita produzca una fotocorriente solo iluminando implica que en esta estructura donde se mezclan nanocristales de TiO₂ y CuO, los portadores se separan y mueven en diferentes direcciones; los electrones hacia el TiO₂, los huecos hacia el CuO. Esto está en correspondencia con lo que ocurriría en una heterounión N-p de TiO₂ tipo n y CuO tipo p. Si los nanocristales se auto-organizan durante el proceso de formación del composito de manera que los portadores encuentran un camino hacia los contactos o si los portadores atraviesan las interfaces entre nanocristales diferentes en su recorrido hacia los contactos deberá ser estudiado posteriormente.

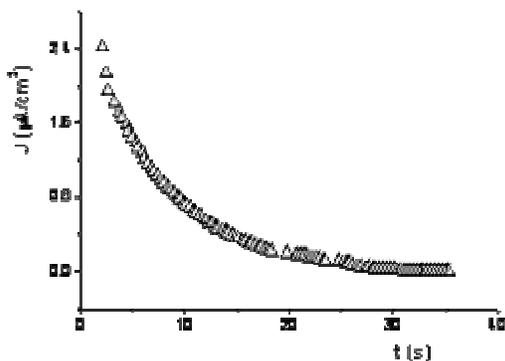


Figura 3. Caída de la fotocorriente en el tiempo al quitar la iluminación sobre la estructura analizada.

En la Fig. 3 se presenta una variación típica de la fotocorriente de corto circuito en el tiempo al quitar la iluminación, en las estructuras estudiadas. Los transientes de la fotocorriente muestran una dependencia exponencial de la forma $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$. Esta disminución se debe a que los portadores en exceso fotogenerados se desexcitan y la constante τ representa un tiempo de vida efectivo de esos portadores. Debe notarse que en el TiO₂ solo existen electrones en desequilibrio, no así huecos que solo son fotogenerados en el CuO. El ajuste de la caída de la fotocorriente a una exponencial arrojó valores de τ del orden de 10 s en las muestras analizadas. En las celdas solares sensibilizadas (DSSC) se reportan tiempo de vida de los electrones en el TiO₂ del orden de segundos¹⁵. El análisis del proceso de transporte de los portadores

será objeto de estudios posteriores. Dadas las dimensiones de los nanocristales, es probable que solo exista corriente de difusión como ocurre en las celdas nanocristalinas sensibilizadas.

Conclusiones

Se ha utilizado un procedimiento simple y de bajo costo para la fotodeposición sobre ITO de un composito nanocristalino de CuO-TiO₂. Para su obtención no se utilizan sustancias peligrosas o tóxicas y las especies reactivas son producidas *in situ* por fotocatalisis. La capa del composito obtenido del proceso de fotodeposición se transforma en CuO-TiO₂ después de un tratamiento térmico donde el cobre pasa a cobre (II). La película resultante tiene un espesor aproximado de 500 nm.

Se comprobó que se produce una fotocorriente de cortocircuito al iluminar una estructura formada por el composito sobre vidrio conductor ITO, un polímero conductor de huecos y un contacto de Ag como contraelectrodo. Se observó que el sentido de esta fotocorriente evidencia la inyección de electrones del CuO al TiO₂.

Referencias

1. E. Morrison, D. Gutiérrez-Tauste, C. Domingo, E. Vigil, J. A. Ayllón, *Thin Solid Films* 517, 5621–5624 (2009).
2. G. Hodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2181 (2007)
3. X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* 107, 2891 (2007)
4. N. S. Foster, A. N. Lancaster, R. D. Noble, C. A. Koval, *Ind. Chem. Eng. Chem. Res.* 34, 3865 (1995)
5. K. Ramanathan, D. Avnir, A. Modestov, O. Lev, *Chem. Mater.* 9, 2533 (1997)
6. M. I. Litter, *Appl. Catal. B* 23, 89 (1999)
7. E. Vigil, F.A. Fernández-Lima, J.A. Ayllón, E. Pedrero, I. Zumeta, B. González, L. Curbelo, H.D. Fonseca Filho, M.E.H. Maia da Costa, C. Domingo, M. Behar and F.C. Zawislak. *Microporous Mesoporous Mater.* 109, 560 (2008)
8. M. Tripathi, K. Pandey, S. D. Kumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 1663 (2007)
9. Z. Jin, X. Zhang, Y. Li, S. Li, G. Lu, *Catal. Commun.* 8, 1267 (2007)
10. E. Vigil, B. González, I. Zumeta, C. Domingo, X. Doménech and J. A. Ayllón *Thin Solid Films* 489, 50 (2005)
11. J. Bandara, C. P. K. Udawatta, C. S. K. Rajapakse, *Photochem. Photobiol. Sci.* 4, 857 (2005)
12. K. Chiang, R. Amal, T. Tran, *Adv. Environ. Res.* 6, 471 (2002)
13. S. Yamazaki, S. Iwai, J. Yano, H. Taniguchi, *J. Phys. Chem. A* 105, 11285 (2001)
14. G.H. Chan, J. Zhao, E.M. Hicks, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, *Nano Lett.* 7, 1947 (2007)
15. G. Boschloo; A. J. Hagfeldt, *Phys. Chem. B* 109, 12093, (2005).