

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe₂O₃ dopadas con plata con propiedades fotoactivas

A. M. Cervantes Tavera^a, A. A. Hernández Santiago^a, H. Flores Méndez^{a*}, M. A. Morales Sánchez^b, R. Agustín Serrano^c, R. García Hernández^a

^aLaboratorio de Química-Biofísica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel. C.P. 72570, Puebla, México.

^bFacultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel. C.P. 72570, Puebla, México.

^cCentro de Vinculación y Transferencia de Tecnología, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel. C.P. 72570, Puebla, México.

*E-mail: fj200917960@hotmail.com

Recibido 24 de febrero 2015, Aceptado 15 de junio 2015

Resumen

En este trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de Fe₂O₃ con la finalidad de obtener una disminución en el valor para su banda prohibida. Fue empleada una solución de AgNO₃ para dopar el material, y se encontró que al cambiar el valor de la concentración de esta disolución durante el proceso de síntesis disminuye el valor de la banda prohibida. El rango de variación de la banda prohibida de las nanopartículas disminuye en un rango de 2.91 a 1.73 eV al mezclarlas con la disolución de AgNO₃. La caracterización fue realizada mediante las técnicas de IR, RAMAN, Uv-Vis, EDS, SEM y DRX. El tamaño de las nanopartículas obtenidas fueron de 80 nm de diámetro aproximadamente. Para estimar el valor de la banda prohibida fue empleada la relación de Kubelka-Munk, así como la ley de Bragg para estimar el tamaño de partícula. Las nanopartículas obtenidas tienen un valor para la banda prohibida y un tamaño de partícula apropiado para ser empleado en la elaboración de celdas solares.

Palabras clave: banda prohibida, celdas solares, nanopartículas, hematita.

Abstract

In this paper is reported the synthesis and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles, which were doped to get better bandgap value. We used solutions of AgNO₃ for the doped in this material, and the concentration of solutions during the synthesis process to decrease the value bandgap was changed. This value decreases of 2.91 to 1.73 eV when has been doped with the solutions of AgNO₃. The material was characterized by means of the IR, Raman, Uv-Vis, EDS, SEM and XDR techniques. The results of synthesis are nanoparticles with size 80 nm of diameter (approximately). For the estimated of the band gap value is used the Kubelka-Munk's relation, as well as for estimate the particle size the Bragg's equation is employed. The synthesized material has a good size and bandgap value for using them as alternative in the elaboration of solar cell.

Keywords: bandgap, dopant, solar cell, nanoparticles, hematite

1. Introducción

El aumento en la demanda de recursos energéticos, así como el gran impacto ambiental generado de la quema de combustibles fósiles, ha ocasionado el desarrollo de nuevas tecnologías más limpias y económicas. En los últimos años se han estudiado gran cantidad de materiales que puedan servir para generar energía eléctrica. Sin embargo, la mayoría de estas investigaciones se han enfocado en compuestos que son derivados del silicio, indio y selenio. Los materiales más estudiados son los basados en diselenuro de cobre-indio (CuInSe₂ [1]) y CdTe (teluro de cadmio). El problema de estos materiales es que son sumamente costosos y tóxicos como para ser empleados como capa activa en paneles solares. Una

alternativa a las celdas basadas en selenuros son las celdas compuestas de sulfuros, como las de CuInS₂/In₂S₃, pero el contenido de indio aún las hace costosas. Es por eso que recientemente los óxidos de hierro, han atraído el interés de la comunidad científica y tecnológica para usarlos como material absorbente, o como capa ventana en celdas solares [2]. Ya que este material es abundante y sumamente barato comparado con los compuestos antes mencionados.

Este interés surge debido a que presentan propiedades cuyo valor de la banda prohibida (bandgap), puede variar en el rango de 1.2 eV a 3.7 eV dependiendo de la composición (así como de la estructura cristalina) y la metodología de síntesis. Compuestos como Fe₂O₃ han



mostrado gran potencial para ser usados como capa activa de celdas solares [3].

2. Parte experimental

2.1 Síntesis de nanopartículas de Fe₂O₃ y proceso de dopado con plata.

Para sintetizar las nanopartículas de hematita (Fe₂O₃), se preparó una solución de 60 mL de NaOH, con una concentración 1.2 M y otras 3 soluciones de igual volumen con FeCl₃ a una concentración de 0.4 M. El proceso de síntesis inicia con la adición gota a gota de 20 mL de la solución de NaOH a cada una de las soluciones de FeCl₃ (todo en agitación constante). Terminada esta adición se deja reaccionar por 10 minutos antes de realizar el dopado. Transcurrido el tiempo, solo son dopadas 2 soluciones de FeCl₃ adicionando 10 mL de solución de AgNO₃ a diferentes concentraciones (0.1 y 0.15 M). Esta mezcla se mantiene en agitación por 4 horas. Posteriormente, las nanopartículas son secadas con aire caliente y lavadas con etanol en varias ocasiones. Al final se les da tratamiento térmico a 300 °C. Para una buena caracterización, se pueden depositar capas de estas nanopartículas empleando el método de baño químico, secando y lavando después de cada depósito con agua abundante.

2.2 Instrumentación

Las muestras son caracterizadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Cary60 con lámpara de flash-xenón. Se realizan mediciones de absorbancia en un rango de entre 200 y 800 nm a una velocidad de barrido de 1 nm/s. También son caracterizadas empleando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Cary 630, las mediciones son realizadas en un rango de 400 a 3400 cm⁻¹ con repetición de 32 ciclos. Los espectros de Raman son obtenidos utilizando un espectrofotómetro Raman RAM HR con lámpara de He-Ne (632.8 nm) con detector CCD (charge coupled device). Las mediciones se realizan en un rango de 100 a 900cm⁻¹. Las imágenes de SEM y los espectros de EDS son tomadas utilizando un microscopio electrónico de barrido con micro-sonda EDS (JSM 5400LV + NORAN). Los difractogramas son obtenidos utilizando un equipo de Difracción de Rayos X D8-discover usando radiación CuK α (λ=1.38762 Å).

3. Resultados y discusión

Para caracterizar las muestras, se procedió a realizar mediciones de reflectancia difusa, lo anterior es con el fin de calcular la banda prohibida (bandgap) del material sintetizado, ya que este parámetro es indispensable para considerar si un material es apto para aplicaciones fotovoltaicas. Para determinar la banda prohibida del material, es importantes determinar el factor de Kubelka-Munk, Para realizar lo anterior se emplea la relación de Kubelka-Munk [3].

Esta es mostrada en la ecuación (1).

$$K = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde K es el factor espectral de reflectancia para un material opaco [4] y R es la reflectancia medida que determina longitud de onda. Mediante la representación de (KE)² vs E, se puede determinar la banda prohibida del material, siendo E la energía del fotón incidente sobre la muestra. En la figura 1, se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos para la muestra sin dopar, dopada con 0.1 M y 0.15 M de solución de plata, respectivamente. En estos se puede apreciar que a medida que se va adicionando una mayor cantidad de agente dopante, el material empieza a reflejar a longitudes de onda de menor energía, lo que indica que la banda prohibida del material se acorta. Esto puede ser corroborado al observar la figura 1, ya que el (a) indica las mediciones de reflectancia difusa realizadas sobre una muestra sin dopar, en el (b) se observa el gráfico correspondiente a la muestra dopada con solución 0.1 M de AgNO₃ y finalmente en el (c) se muestra el espectro obtenido de una muestra dopada con solución precursora de plata a una concentración de 0.15 M.

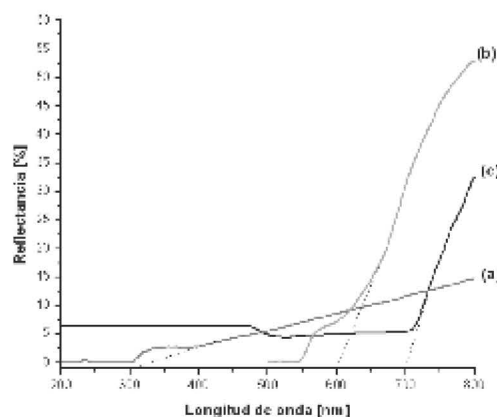


Figura 1. Espectros de Reflectancia difusa: (a) muestra de Fe₂O₃ sin dopar, (b) muestra de Fe₂O₃ dopada con solución de AgNO₃ 0.10 M y (c) muestra de Fe₂O₃ dopada con solución de AgNO₃ 0.15 M.

En la figura 2, se puede observar que las partículas de hematita sin dopar presentan un valor de banda prohibida considerablemente alta ($E_g = 2.91$ eV), sin embargo cuando se adiciona AgNO₃ con una concentración de 0.1 M, éste disminuye a 2.62 eV, pero si se adiciona AgNO₃ a una concentración de 0.15 M, se logra obtener un buen valor de banda prohibida ($E_g = 1.73$ eV). El valor obtenido para la banda prohibida es bueno, ya que se logró disminuir en un poco más de 1.0 eV esta brecha energética. Los resultados obtenidos pueden ser corroborados al observar la figura 2 y de manera similar que en la figura 1, el (a) indica que la muestra no fue dopada, mientras que los (b) y (c) corresponden a muestras dopadas con solución de AgNO₃ a una concentración de 0.10 y 0.15 M respectivamente.

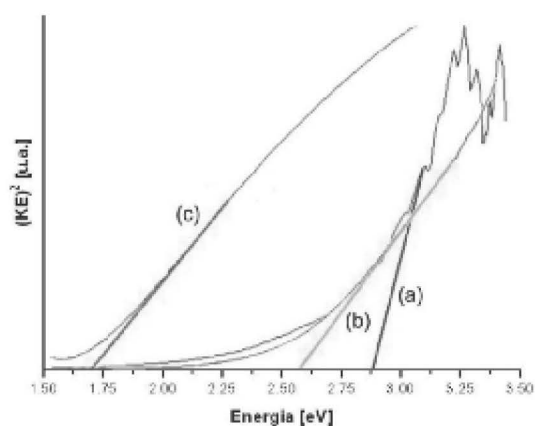


Figura 2. Estimación de E_g para nanopartículas de Fe_2O_3 sin dopar. (a) Muestra de Fe_2O_3 sin dopar ($E_g=2.91$ eV); (b) muestra de Fe_2O_3 dopada con solución de AgNO_3 0.10 M ($E_g=2.62$ eV); (c) muestra de Fe_2O_3 dopadas con solución de AgNO_3 0.15 M ($E_g=1.73$ eV).

Para complementar el estudio en la figura 3 se presenta el espectro de infrarrojo (FTIR) de las diferentes muestras, en el espectro se puede observar que a medida que se incrementa la cantidad de agente dopante en la muestra, la intensidad de las vibraciones moleculares disminuye. Las nanopartículas sintetizadas de Fe_2O_3 presentan una banda a 3410 cm^{-1} que es asociada de la interacción del grupo OH- Fe. Sin embargo, se ve que a medida que se incrementa la concentración de plata en las muestras, esta desaparece.

Esto es asociado a que cuando se adiciona iones plata, éstos solvatan las nanopartículas de hematita, disminuyendo la interacción Fe-OH [5]. Un efecto similar se observa entre las bandas de 1000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del nitrato. Adicionalmente, la banda a 1346 cm^{-1} es asociada al par iónico $\text{Ag}^+(\text{NO}_3)^-$, y esta banda es provocada por el desplazamiento del $(\text{NO}_3)^-$ asociado al cambio electrónico del anión. La desaparición de las bandas entre 600 y 800 cm^{-1} , son causadas por el cambio en la resonancia de la interacción Ag-Fe.

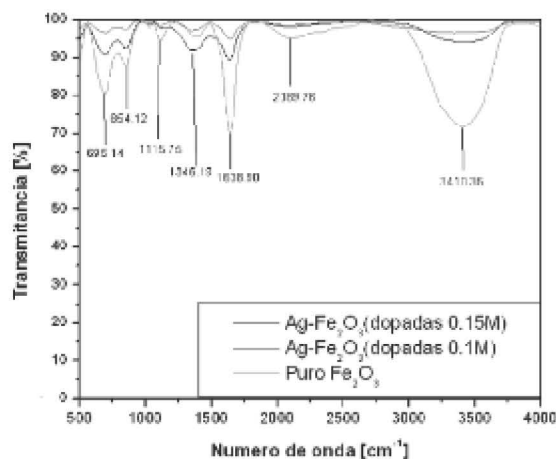


Figura 3. Espectro FTIR de las nanopartículas de hematita variando la concentración del agente dopante.

Para complementar la información obtenida por espectroscopia infrarroja, se decidió analizar la muestra dopada con solución 0.1M por espectroscopia Raman y se observó que los siguientes desplazamientos a 215 y 523 cm^{-1} son asociados a los modos vibracionales A_{1g} . Además, los desplazamientos a 274 , 389 y 585 cm^{-1} son asociados a los modos vibracionales $E_g[6-8]$. Sin embargo, también se notó la presencia de una banda vibracional a 764 cm^{-1} , la cual solo es reportada pero sin asignación de algún modo vibracional en específico [4]. El espectro recabado se muestra en la figura 4.

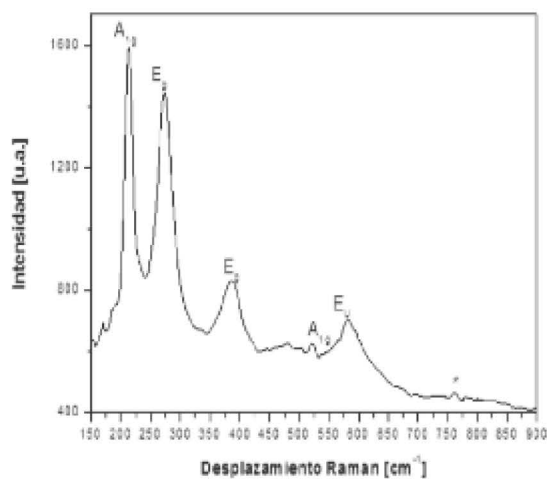


Figura 4. Espectro Raman de la muestra dopada con solución 0.1 M de AgNO_3 .

Con base en lo reportado en la literatura el desplazamiento de los picos puede variar según la temperatura a la cual fue sintetizada la muestra, así como la intensidad de estos, ya que a $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observan picos más anchos que obtenidos por una síntesis a $500\text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Sin embargo, el objetivo de este artículo solo es analizar el efecto del agente dopante y no de la temperatura, por lo que solo se hace esta consideración. El aumento en el

contenido de plata presente en la muestra puede originar un reordenamiento atómico sufrido por las partículas de hematita al ser dopadas por iones de plata, lo cual implica una reducción en la banda prohibida. Esto es confirmado por los difractogramas mostrados más adelante (ver figura 8).

Las imágenes tomadas por SEM muestran que se logra obtener partículas con un tamaño mucho menor a 1 micrómetro (ver figuras 5 y 6). También se observa que se obtienen la formación de aglomerados.

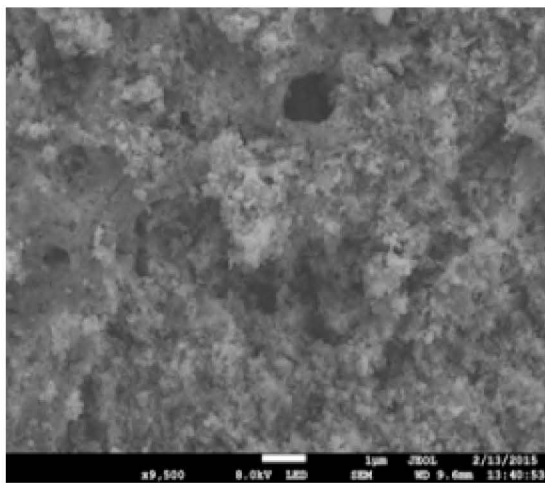


Figura 5. Imagen de SEM tomada de la muestra de nanopartículas de hematita dopadas con 0.1M de solución de AgNO_3 .

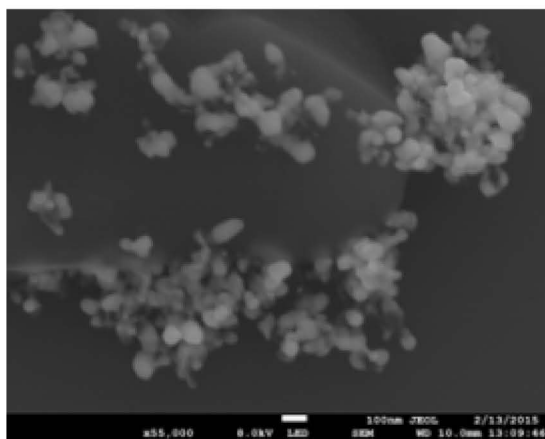


Figura 6. Imagen de SEM tomada de la muestra de nanopartículas de hematita dopadas con 0.15 M de solución de AgNO_3 .

Una micrografía de las nanopartículas de hematita dopada con solución 0.15 M y con menos muestra, es observada en la figura 6. Cabe resaltar que entre muestras no se notó gran diferencia en el tamaño de las partículas. Por lo que al igual que con el espectro Raman, solo se muestran algunas imágenes.

Empleando el análisis de EDS se encuentra una relación de 1:21 y 1:44 ($\text{Ag}:\text{Fe}$) cuando la muestra es dopada con solución 0.1 M y 0.15 M de AgNO_3 respectivamente. Este efecto puede corroborarse al analizar los espectros EDS mostrados en las figuras 7.

En estos se observa que la figura del (a) correspondiente a la muestra sin dopar no presenta las señales que indiquen la presencia de plata, mientras que en las muestras de los (b) y (c) estas sí aparecen debido al proceso de dopaje.

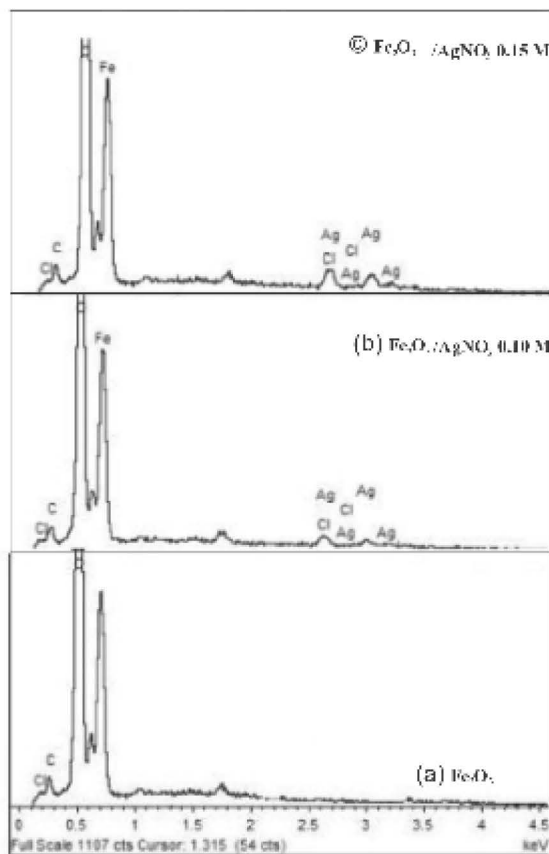


Figura 7 Espectro EDS de la hematita sin dopar (a) y dopada con solución 0.10 (b) y 0.15 M (c) de AgNO_3 .

Los difractogramas de las muestras sin dopar y dopadas con plata a una concentración de 0.1 y 0.15 M son mostrados en las figuras 8 en los (a), (b) y (c) respectivamente. En estos se incluyen marcados con (*) las señales típicas de la plata, así como los planos de orientación de ésta. Por otro lado, son marcados con una "H" las señales típicas de la hematita [7, 9-10]. El cálculo del tamaño de grano se realiza mediante la ecuación de Bragg [7] y tomando en cuenta el desplazamiento a aproximadamente 62° y un ángulo de medición de 89° . Se encontró un tamaño de partículas de aproximadamente 79.74 nm, lo que concuerda con lo observado en SEM.

En los difractogramas de las muestras se observa la presencia de la formación de magnetita, la cual exhibe un

desplazamiento a 67° aproximadamente [11]. Este pico no está señalado.

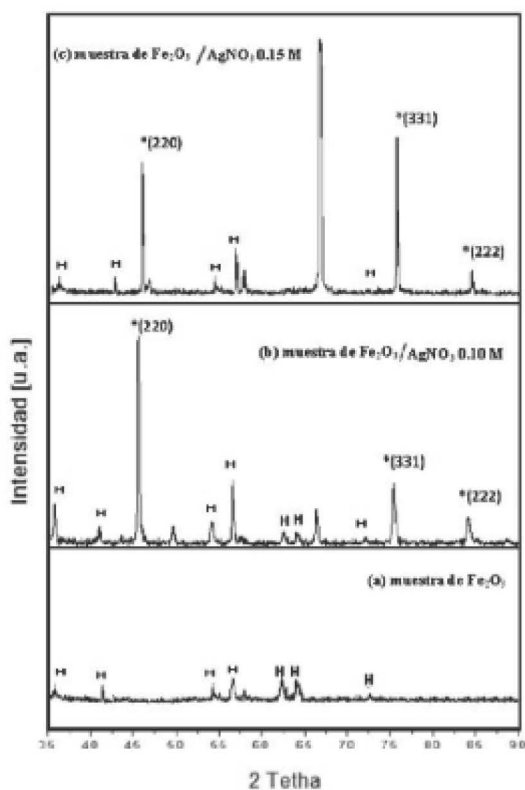


Figura 8. Difractograma de la hematita sin dopar y dopada con solución 0.10 y 0.15 M de AgNO_3 .

4. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un análisis exhaustivo empleando diversas técnicas de caracterización experimental, las cuales demuestran la formación de nanopartículas de hematita con propiedades apropiadas para ser empleados en celdas solares.

Otro logro de esta investigación, es la propuesta de una técnica de síntesis química con tratamiento térmico, la cual resulta ser de muy bajo costo comparada con otras técnicas (como el método de precipitación controlado, sol-gel o co-deposición) de síntesis [12-13] para la obtención de materiales apropiados para ser aplicados como capa activa en celdas solares.

Los resultados de esta investigación, muestran la formación de nanopartículas de hematita con tamaño de partícula de 80 nm y una banda prohibida estrecha (un valor de 1.73 eV), debido a la inclusión de iones de plata en la red cristalina de estas nanopartículas.

En la técnica de síntesis mediante la cual se obtienen nanopartículas de hematita, se encuentra que los parámetros experimentales importantes son la concentración de AgNO_3 y la temperatura empleada durante la síntesis.

Empleando la técnica de síntesis mostrada en este trabajo, en principio es posible lograr un reordenamiento atómico que permite diseñar nuevos materiales con propiedades fotoactivas, los cuales pueden ser aplicados a celdas solares.

5. Referencias

- Guillen, C.; Martínez, M.A.; Herrero, J.; Gutierrez, M.T., *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **1999**, 58, 219-224.
- Anuar, K.; Ho, S.M.; Tan, W. T.; Atan, S.; Kuang, Z.; Haron, M.; Saravanan, J.; N. *Solid State Sci. Technol.* **2009**, 17, 226-237.
- Silvakumar S.; Anusuya, D.; Khatiwada, C. P.; Sivasubramanian, J.; Venkatesan, A., *Soundhirarajan, P. Spectrochim. Acta A* **2014**, (128), 69-75.
- Zhao, Y.; Berns, R. S. *Color Res. Appl.*, **2009**, 34(6), 417-431.
- Kim, K., Choi, J. Y., Lee, H. B., & Shin, K. S. *ACS applied materials & interfaces*, **2010**, 2(7), 1872-1878.
- Shim, S. H.; Duffy, T. S. *Am. Mineral.*, **2002**, 87(2-3), 318-326.
- Baratto, C.; Lottici, P. P.; Bersani, D.; Antonioli, G.; Gnappi, G.; Montenero, A. *J. Sol-gel Sci. Techn.*, **1998**, 13(1-3), 667-671.
- Rahman, M. M.; Jamal, A.; Khan, S. B.; Faisal, M. J. *Nano. Research*, **2011**, 13(9), 3789-3799.
- Xu, Z., Hou, Y.; Sun, S. J. *Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(28), 8698-8699.
- Ronquillo de Jesús, E.; Aguilar Méndez, M. A.; Guzmán Mendoza, J.; San Martín Martínez, E. *Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata empleando extractos de plantas*, Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, México D.F., **2013**.
- Picasso, G.; Vega, J.; Uzuriaga, R.; Ruiz, G. P. *Rev. Soc. Quím. Per.*, **2012**, 78(3), 170-182.
- De los Ángeles Berrones, M.; Lascano, L. *Revista Politécnica*, **2009**, 30(1), 91-99.
- Acuña, J. C., & Echeverría, F. E. (2007). *Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados*. *Scientia et Technica*, **2007**, 1(36), 993-998.