

## ESTUDIO DE MATERIALES FOTOSENSIBLES E HIDRUROS. SU APLICACION A DISPOSITIVOS ELECTRONICOS Y RESERVORIOS DE HIDROGENO.

R.P. Napán Maldonado<sup>(1)</sup>, M. Cappelletti<sup>(1)</sup>, A.Cédola<sup>(1)</sup> y E.L.Peltzer y Blanca<sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Grupo de Estudio de Materiales y Dispositivos Electrónicos (UIDET-GEMyDE) Dpto. de Electrotecnia, Fac. de Ingeniería, UNLP. *eitelpyb@ing.unlp.edu.ar*

### 1. Introducción

El uso de combustibles fósiles ha generado un impacto ambiental nocivo. Una alternativa, es la utilización del hidrógeno (H) como fuente de energía no contaminante [1]. Se pretende obtener al H, utilizando energía solar. Con este propósito, se han estudiado materiales semiconductores para desarrollar una celda solar para la producción de hidrógeno a partir del agua y su almacenamiento.

En este trabajo, estudiamos el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con una banda prohibida, determinada experimentalmente, de 3eV [2-4]. La eficiencia de conversión de energía solar del  $\text{TiO}_2$  es muy baja, debido al valor de su banda prohibida, la cual se encuentra en la zona del ultravioleta (UV). Por esta razón hemos introducido impurezas dentro del material, para generar un nivel de energía en la banda prohibida, que pueda actuar en la zona del espectro de luz visible.

Fujishima y Honda [5] con un electrodo de  $\text{TiO}_2$ , irradiándolo con luz solar, longitudes de onda más cortas que su banda prohibida de aproximadamente 415nm ( $\approx 3\text{eV}$ ), mostraron que el agua podía descomponerse en H y oxígeno (O), mediante fotocatalisis, sin la aplicación de voltajes externos. Desafortunadamente la eficiencia obtenida fue muy baja.

Para una producción eficiente del H y O mediante la fotocatalisis, en un sistema ideal, la banda de conducción (BC) debería estar por encima (valores muy negativos) del nivel de reducción del H y la banda de valencia (BV) debería estar por debajo del nivel de oxidación del agua (valores más positivos). Así, dependiendo de las posiciones relativas de los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción, con respecto a los potenciales de H u O, los semiconductores pueden ser utilizados para descomponer agua utilizando energía solar, como se puede observar en la Fig.1.

Para este proceso, no todos los semiconductores son aptos [6], dado que la corrosión es un factor muy negativo. El proceso de disociación del agua, se basa en la absorción de fotones para formar pares electrón-hueco, de manera tal que cuando la energía de luz incidente es mayor que el ancho de banda prohibida, los electrones y huecos son generados en las bandas BC y BV, respectivamente. Los electrones fotogenerados y los huecos son los responsables de la generación de reacciones redox. Las moléculas de agua son reducidas por los electrones para formar  $\text{H}_2$  y oxidadas por los huecos para formar  $\text{O}_2$  en la disociación del agua. En este proceso, el ancho de la banda prohibida y los niveles de BC y BV son importantes. El menor nivel de la BC tiene que ser mas negativo que el potencial redox de  $\text{H}/\text{H}_2\text{O}$  (1.23eV) que corresponde a la luz de unos 1100nm (rango luz visible) ( $\text{Band Gap}(\text{eV})=1240/\lambda(\text{nm})$ ).

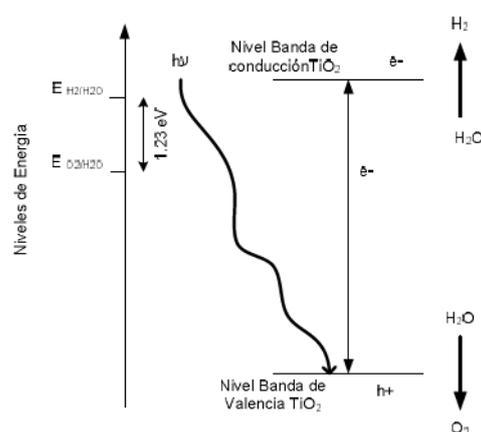


Fig.1 Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis en el  $\text{TiO}_2$

## 2. Estructura Cristalina. Método de cálculo.

El  $\text{TiO}_2$ -rutilo es tetragonal (grupo  $P4_2/mmm$ ) con  $a=b=4.594_3$  Å y  $c=2.959_2$  Å. La celda unitaria contiene dos átomos de Ti en (000) ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) y cuatro átomos de oxígeno  $\pm(u, u, 0; 1/2+u, 1/2-u, 1/2)$  donde  $u= 0,3053$ . Pertenece al grupo puntual  $O_h$ . Las constantes de red obtenidas teórica y experimentalmente están en la Tabla 1.

	a(A)	c(A)	u(A)
Teórico	4.439	2.9739	0.3032
Exp.	4.5943 [4]	2.9592 [4]	0.3061[4]

Tabla. 1 Comparación entre las constantes de red optimizadas del  $\text{TiO}_2$ -rutilo y datos experimentales.

Como nuestro interés es obtener un potencial capaz de disociar el agua, cálculos previos nos guiaron a utilizar al Cu como impureza dentro del  $\text{TiO}_2$  para lograr esta meta. Para los cálculos del sistema Cu- $\text{TiO}_2$  se usó una supercelda  $2 \times 2 \times 2$  de 48 átomos (Fig.2), que consiste de 8 celdas unitarias, con  $a= b= 2a$  y  $c=2c$ , en fase ortorrómbica y espacio puntual ( $Cmmm$ ), correspondiente a una concentración de impureza de 2,08% ( $x=0.0208$ ). El radio de las esferas atómicas fueron: Cu 1.82 a.u; átomo de Ti (1.89 a.u) y el átomo de O (1.61 a.u).

Los cálculos se realizaron con el código LAPW basado en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), implementada en el paquete WIEN2k [7,8]. Este resuelve las ecuaciones Kohn-Sham [9] para el estado fundamental, obteniéndose, la energía total y los autovalores del sistema. El potencial utilizado fue el de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [10].

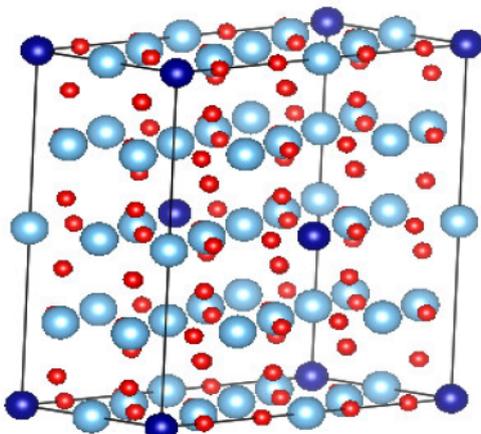


Fig. 2. Supercelda Cu: $\text{TiO}_2$ . Esferas oscuras:Cu, gris claro: Ti, esferas pequeñas:O.

Este código divide al sólido en dos regiones: la de esferas atómicas centradas en cada átomo, cuya solución son los armónicos esféricos y la intersticial (entre esferas atómicas), donde se realiza la expansión de las ondas planas. Recientemente se propuso el potencial de Tran-Blaha (TB-mBJ) [11,12], el cual mejora los valores calculados de la banda prohibida de diferentes materiales.

## 3. Resultados y Discusión

### a.- Estudios sobre el $\text{TiO}_2$ y sustitución de un átomo Ti por Cu.

La determinación de la densidad de estados y ancho de la banda prohibida es fundamental para el

conocimiento de material. En la Fig.3 se muestra la densidad de estados del TiO<sub>2</sub>. Las BV y de BC, se componen de los orbitales: Ti 3d y O 2p. La separación entre ellas es de 3eV.

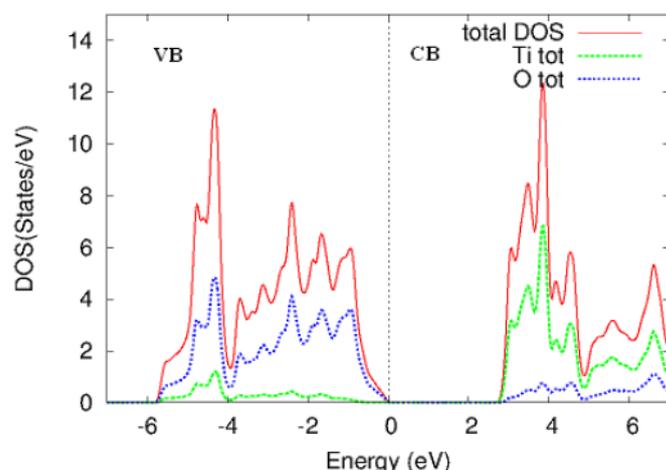


Fig.3. Densidad de estados del TiO<sub>2</sub>.

En la Tabla 2 se muestran los datos experimentales y teóricos relacionados al ancho de banda prohibida del TiO<sub>2</sub>, obtenidos en los cálculos realizados con los potenciales PBE y TB-mBJ.

	PBE	TB-mBJ	Exp
TiO <sub>2</sub>	1.89[10]	2.57[10] 2.56*	3.3[10]

Tabla 2- Valores de las bandas prohibidas del TiO<sub>2</sub>. \* presente trabajo, unidades eV.

La estructura cristalina fue relajada cuando se introdujo la impureza Cu. Los estados debido a la presencia de la impureza 3d cambian a un nivel de energía más bajo.

Los estados del Cu, t<sub>2g</sub> y O<sub>pπ</sub> aparecen en la banda de valencia. Los niveles de los estados del Cu e<sub>g</sub> de los orbitales parciales dz<sup>2</sup> y dx<sup>2</sup>-dy<sup>2</sup> están localizados en la banda prohibida. En la figura 4 podemos observar que las densidades electrónicas son grandes en la banda de valencia y pequeñas en la banda de conducción comparadas con la estructura TiO<sub>2</sub>-rutilo de la Fig.3.

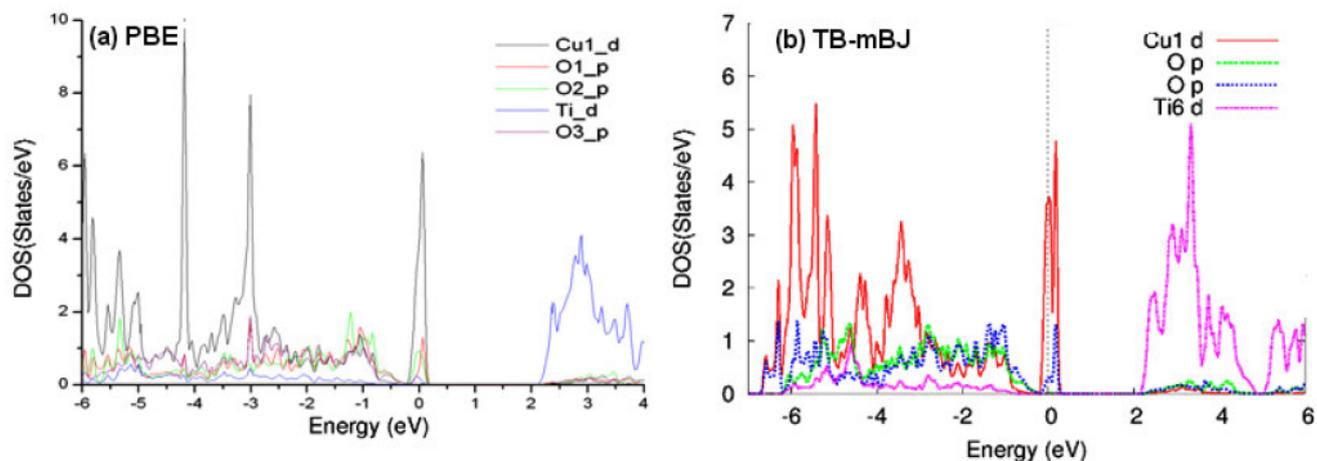


Fig.4.- Densidades de estados del sistema Cu-TiO<sub>2</sub>

Luego se trabajó sobre el tamaño del ancho de banda prohibida la cual debe estar en el rango de 1.5 a 3.0 eV. El límite inferior se establece teniendo en cuenta el umbral de la disociación del agua de 1.23 eV, adicionando unos 0.25 eV debido a los sobrepotenciales electroquímicos [13]. La energía requerida para realizar la fotocatalisis es reportada como 1.6 - 2.4 eV por electrón [14,15]. El cálculo del ancho de banda de energía para el Cu-TiO<sub>2</sub>, está en la Tabla 3 utilizando el potencial TB-mBJ.

Impureza	PBE		TB-mBJ**	
	Band Gap (eV)	$\lambda$ (nm)	Band Gap (eV)	$\lambda$ (nm)
Cu	1,74	712,6	1,77	700,6

Tabla 3 – Longitudes de onda en función de los band gap de los sistemas M-TiO<sub>2</sub>

### b.- Desarrollo de la celda solar

La celda solar de juntura múltiple consiste en múltiples sub-celdas individuales que se apilan una sobre otra para formar una conexión en serie. Estas, están conectadas entre sí a través de junturas túnel muy delgadas, diseñadas para tener muy baja resistencia en serie debido a su alto dopado.

El estudio de la celda se ha hecho por medio de elementos finitos, este método nos permite variar múltiples parámetros simultáneamente, como por ejemplo: tiempo de vida media de portadores, velocidades de recombinación, band gap, composición de materiales, concentración de dopado, espesor de capas, etc. El proceso de modelización, para la optimización del diseño de nuestra celda solar multijuntura fue llevado a cabo, con el código APSYS [16], el cual resuelve ecuaciones ligadas, incluyéndose la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos.

El esquema del Constructor de Capas (Layer Builder) de la estructura de nuestra celda solar multijuntura es mostrada en la Fig.5. La celda solar multijuntura está formada por quince (15) capas, tres (3) subceldas (Ge, CuTiO<sub>2</sub> e InGaP), Las subceldas de CuTiO<sub>2</sub> e InGaP tienen una capa BSF (Back Surface Field) y dos junturas túnel.

El principio básico del funcionamiento de una celda multijuntura de varias capas es: la sub-capa de la celda solar con mayor ancho de la banda prohibida es la primera que absorbe la radiación solar, reteniendo los fotones más energéticos y debajo de ella se colocan las restantes celdas de manera que su ancho energético vaya decreciendo y absorban las radiaciones remanentes.

En la Fig.6 observamos que el grafico ha sido invertido con respecto al eje Y, donde se representa la densidad de corriente con valores positivos. De esta manera observamos el cambio del grafico I-V cuando el dispositivo es iluminado y contribuye a la corriente oscura. El voltaje de circuito abierto esta alrededor de 3,0 Volts y una densidad de corriente de corto circuito de alrededor de 42 A/m<sup>2</sup>. Posteriormente, con los parámetros extraídos de la gráfica se obtuvo que el rendimiento de la celda multijuntura, es de 10,4% aproximadamente.

### c.- Reservorios de hidrógeno.

La importancia de diseñar reservorios radica en el hecho que ellos deben almacenar la mayor cantidad de H con la finalidad de poder utilizarlo en reacciones donde produzcan energía utilizable con algún fin [17]. En este sentido los reservorios son vectores de energía. Los modelos de primeros principios aportan una herramienta insustituible en este tipo de desarrollo. Poder diseñar un material y obtener sus propiedades antes de su sintetización es, sin lugar a dudas, un aporte muy importante. Los modelos de primeros principios, por trabajar con sistemas no excitados brindan información que se encuentra a 0K, por lo que una vez diseñado un material de este tipo se debe utilizar otra herramienta que permita conocer su comportamiento con la temperatura. No obstante ello las energías de formación dan una idea muy buena de la estabilidad de los compuestos, indicando



#### 4. Conclusiones

En nuestro trabajo hemos propuesto en forma teórica la liberación de H a partir del agua por medio de fotocátalisis utilizando una celda solar y el almacenamiento del H en estado sólido en compuestos ternarios de LI-X-H.

Para el diseño de la celda solar hemos utilizado al TiO<sub>2</sub> dopado con Cu en un 2%. Esta impureza introduce un nivel de energía en la banda prohibida, lo que permite generar un potencial de aproximadamente 2eV necesario para disociar el agua en O y H.

Con este material Cu:TiO<sub>2</sub> se diseñó una celda solar multijuntura que nos permite trabajar dentro del espectro visible.

La última parte del proceso sugerido es la de almacenar el H liberado. Para esto se han investigado compuestos ternarios que permitirían su almacenamiento en estado sólido y liberación. En la Fig. 7 vemos que el compuesto Li<sub>2</sub>BeH<sub>4</sub> es el más estable de los estudiados, esta característica no es conveniente para nuestro desarrollo. Los compuestos por debajo de la línea de 0 y sobre la línea punteada presentarían características más favorables.

Sin lugar a dudas se requiere mucha más investigación teórica y experimental sobre el tema para llegar a materiales que satisfagan completamente estas premisas.

#### 5. Referencias

- [1] M. Balat, Int.J Hydrogen Energy **33**, 4013-4029 (2008)
- [2] E.C. Ekuma and D. Bagayoko. Jpn. J. Appl. Phys **50**, 101103 (2011).
- [3] F. A. Grant. Rev. Modern Physics **31**, 3(1959)
- [4] K. Mizushima, M.Tanaka, A. Asai, S. Lida. J. Phys. Chem.Solids, **40**,1129-1140(1979)
- [5] A. A. Fujishima, K.K Honda, Nature **238**(5358):37-8(1972)
- [6] M. Ashokkumar . Int. J Hydrogen Energy **23**, 427-438 (1998)
- [7] P. Blaha, K. Schwarz,J. Luitz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, WIEN2K, Technical University of Vienna, Vienna, Austria, 2001.
- [8] K. Schwarz, P. Blaha , GHF Madsen, Comput Phys Commun **147**(1-2):71-6(2002).
- [9] P. Hohnenberg, W. Khon Phys. Rev. B **136**, 864-871 (1964)
- [10] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865(1996).
- [11] D. Koller, F. Tran, P. Blaha Phys.Rev. B **83**, 195134-1(2011)
- [12] F. Tran, P. Blaha, PRL **102**, 226401(2009).
- [13] I.E. Castelli, T.Olsen, S.Datta, D.D.Landis, S.Dahl, K.S.Thygesen and K.W. Jacobsen Energy Environ. Sci., **5**, 5814-5819(2012)
- [14] Y. Gai, J. Li, S. Li, J.Xia and S. Wei. PRL **102**, 036402 (2009).
- [15] M. G. Walter, E.L. Warren, J.R. Mckone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, and N. S.Lewis Chem.Rev.**110**, 6446-6473(2010).
- [16] "APSYS, Advanced Physical Models of Semiconductor Devices" by Crosslight Software Inc., Burnaby, BC, Canada, ed.
- [17] E. Zurek, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft, A.R. Oganov, A. O. Lyakhov, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **106**, 17640-17644 (2009).
- [18] Koepernik, Klaus Eschrig H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. Physical Review B 1999;59(3):1743–1757.