

Universidad Nacional de Córdoba - Facultad de Ciencias Químicas

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba INFIQC-CONICET



UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE CORDOBA



FACULTAD DE  
CIENCIAS QUIMICAS

I N F I Q C



C O N I C E T

U N C

**Tesis Doctoral**

**“Sensibilización de nanoarquitecturas de  $\text{TiO}_2$  con cristales coloidales de sales binarias de metales de transición (puntos cuánticos)”**

*Lic. María Fernanda Torresan*

**Director:**

Dr. Rodrigo Iglesias



El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Departamento de Físicoquímica, Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba bajo la dirección del Dr. Rodrigo Iglesias y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

---

Dr. Rodrigo Iglesias

Comisión evaluadora de Tesis:

---

Dr. Marcelo Mariscal

---

Dr. Alejandro Granados

---

Dr. Manuel A. Pérez

---

Dr. Carlos Chesta  
(Evaluador externo)





#### Publicaciones:

- Ficha Técnica **“Metodologías para la obtención de puntos cuánticos de cristales semiconductores de CdSe”** Torresan, M. F.; Vázquez, C.I.; Benavente Llorente, M.V.; Baruzzi, A.M.; Iglesias, R.A. *Bitácora Digital* ISSN: 2344-9144, Vol. 2 N° 4. Facultad de Ciencias Químicas, 2014.
- **“Thermal annealing of Photoanodes based on CdSe Qdots sensitized TiO<sub>2</sub>”** M. F. Torresan, A. M. Baruzzi, R. A. Iglesias. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, Vol. 155 (2016) pp. 202-208.
- **“Enhancing the adsorption of CdSe quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanotubes by tuning the solvent polarity”** Torresan, M. F. ; Baruzzi, A.; Iglesias. R. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, Vol. 164 (2017) pp. 107-113.

#### Presentaciones a Congresos:

- **Encuentro de Estudiantes de Óptica Física (EEOF) y Taller de Óptica Física y Nanofotónica (TOP-FOT)**  
UBA, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina  
20-24 de Mayo de 2013  
Asistente y presentación del Poster **“Alternativa electroquímica para la determinación del Band gap en puntos cuánticos de CdSe”** Benavente, Victoria; Vázquez, Cecilia; Torresan, Ma. Fernanda; Baruzzi, Ana; Iglesias, Rodrigo.
- **3° Encuentro Nanocórdoba 2014**  
Córdoba, Argentina  
22-24 de Octubre, 2014  
Asistencia y presentación del Poster **“Tratamiento térmico sobre fotoánodos de TiO<sub>2</sub> nanotubular sensibilizado con CdSe nanocristalino”** Ma. Fernanda Torresan, Ana M. Baruzzi, Rodrigo A. Iglesias.
- **XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica**  
Capital Federal, Argentina  
12-15 de Abril de 2015  
Asistencia y presentación del Poster **“Tratamiento térmico de fotoánodos de TiO<sub>2</sub> nanotubular sensibilizado con puntos cuánticos de CdSe”** Torresan, Ma. Fernanda; Baruzzi, Ana; Iglesias, Rodrigo.  
*Premio al mejor poster de la sección Fundamentos Fisicoquímicos de las Tecnologías (Técnicas Analíticas, Tecnologías Limpias, Conversión de Energía)*



- **VII Jornadas de Posgrado – I Jornada de Ciencia y Tecnología de la Facultad de Ciencias Químicas (UNC)**  
 Córdoba, Argentina  
 6-8 de Abril de 2016  
 Asistencia y presentación del póster **“Sensibilización de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con quantum dots de CdSe mediante adsorción directa”** Torresan, Ma. Fernanda;  
 Baruzzi, Ana; Iglesias, Rodrigo
- **16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales – Simposio Materiales y Tecnologías para la industria Metalmeccánica y Aeroespacial, SAM-CONAMET**  
 Córdoba, Argentina  
 22-25 de Noviembre de 2016  
 Asistencia y presentación del Poster **“Sensibilización de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con quantum dots de CdSe mediante adsorción directa”** M. F. Torresan, A. M. Baruzzi, R. A. Iglesias
- **XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica**  
 Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina  
 16-19 de Mayo de 2017-06-26  
 Asistencia y presentación Oral de **“Sensibilización de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con quantum dots de CdSe mediante adsorción directa”** Torresan, Ma. Fernanda;  
 Baruzzi, Ana; Iglesias, Rodrigo  
*Premio al mejor oral de la sección Fundamentos Fisicoquímicos de las Tecnologías (Técnicas Analíticas, Tecnologías Limpias, Conversión de Energía)*



*A Gustavo, mi papá*



# Agradecimientos

---

En primer lugar, agradezco inmensamente a mi país, Argentina, por haberme dado una educación pública y gratuita de altísima calidad.

A la Universidad Nacional de Córdoba y la Facultad de Ciencias Químicas por haber sido mi hogar durante 10 años.

A CONICET por la beca de posgrado otorgada para poder realizar mi doctorado.

A todo el personal, docente y no docente de la Facultad de Ciencias Químicas, especialmente a la secretaria del Departamento de Fisicoquímica y a la Escuela de Posgrado por su disposición y ayuda continua.

A Rodrigo, mi director, por su infinita paciencia, su espíritu docente innato, la claridad en sus explicaciones, su entrega y disposición a todo momento. Quiero agradecer a Rodrigo por todo lo que me enseñó y por su apoyo constante durante estos 5 años. Estoy muy agradecida a la vida por haber podido compartir este tiempo con él.

A la Comisión Asesora de tesis, Dres. Marcelo Mariscal, Alejandro Granados y Manuel Pérez por su acompañamiento en estos 5 años. Las reuniones anuales de tesis resultaron siempre muy interesantes y fructíferas. Gracias por sus comentarios y sugerencias. Especialmente agradezco a Marcelo por haberme incentivado a realizar la estadía de investigación en Estados Unidos. También quiero agradecer a Alejandro por su disposición para realizar trabajos en colaboración y dejarme las puertas abiertas de su laboratorio.

Al evaluador externo, Dr. Carlos Chesta por haberse tomado el trabajo de evaluar mi tesis.

Al Ministerio de Educación y Deportes de la Nación y Comisión Fulbright Argentina por la beca otorgada para poder realizar la estancia de investigación en la Universidad de Texas en San Antonio, Estados Unidos.

Al Dr. Miguel José-Yacamán y a su grupo de investigación, especialmente a Lulú, Rubén, Doc. Jesús y Doctora Josefina por toda la ayuda durante mi estadía en UTSA. Gracias por

los hermosos momentos compartidos y por aceptarme e integrarme como una más del grupo.

Al Dr. Daniel Weibel y su grupo de investigación, por haberme recibido durante la estadía en la UFGRS.

A FAPESP por la beca para asistir y participar del “Sao Paulo School of advanced Sciences on recent developments in Synchrotron Radiation” en LNLS, Campinas, Brasil. Gracias al Dr. Santiago Figueroa y Junior Cintra Mauricio por las mediciones de XANES y EXAFS de las muestras durante el evento.

A mi papá, Gustavo, que es mi ejemplo de persona en la vida en todos los aspectos. Gracias a él, pude lograr siempre lo que me propuse ya que es el motor de mi voluntad y desde donde sea que esté me guía a lo largo de mi vida.

A mi mamá, Alicia, por su cariño y por estar siempre. Quiero agradecerle por hacerme ver muchas veces las cosas desde otra perspectiva y por motivarme siempre a seguir adelante en la vida y buscar una solución a todos los obstáculos que se me presentan.

A Jorge, mi compañero de vida, por su apoyo y amor incondicional. Gracias por estar siempre al lado mío y por creer en mí.

A mis abuelos, Eve, Eloy y Jorge, en especial mi abuela Elda, mi segunda madre, que se dedicó completamente en cuerpo y alma a mí en años muy importantes de mi vida. A los integrantes de mi familia que siempre estuvieron y me apoyaron en situaciones complicadas, mis tíos, mi querida Inés, a Bety, y en especial a mi tío Luis quien, desde su silencio y humildad, siempre me tiende una mano.

A mi amiga del alma, Susi, con quien compartí en la carrera de grado y durante todo el doctorado charlas, mates, alegrías, preocupaciones, congresos, cursos, comidas, todo. Gracias por alegrarme los días en el laboratorio, por entendernos con solo mirarnos.

A mi grupo, los del Lab 110 (actuales, pasados y adoptados) Vico y Ceci, mis amigas de oficina, gracias por compartir a diario conmigo, Benja, Luci, Vale J, Lydia, Vale S, Vicky, Vero, Lucas, Lucio, Fausto, Lalo, Taki, Tommy, Cande, Mabel, Eli, Florentyna y Lizzie. Por haber hecho de todos y cada uno de mis días en el Lab algo hermoso e inolvidable. Por los festejos, “after office”, por toda la ayuda, tanto laboral como moral. Ir al laboratorio



siempre fue fácil y divertido gracias a ustedes. Especialmente quiero agradecer a Ana por su espíritu generoso, inclusivo y comprometido. Gracias por contagiarnos de ese espíritu a todos.

A los integrantes del Departamento de Fisicoquímica, con quienes compartí almuerzos, festejos, amigos invisibles de fin de año y me brindaron su ayuda cuando la necesité.

A mis amigos con quienes compartí desde la época de la carrera de grado, Luri, Cata, Lucas, Beth, David, Lu Lanfri, Albert, Justin, Tincho F, Mauri y Rafa. Gracias por todos los momentos compartidos, las tardes de estudio y las juntadas. Por otro lado, los trabajos en grupo de toda la carrera no hubiesen sido lo mismo sin Luri, Lucas y Cata con quienes aprendí un montón y me divertí mucho durante las largas horas de trabajo y estudio compartidas.

A mis alumnos, en especial Maga, Luz, Andrés y Nathaniel, por confiar en mí y enseñarme más a mí de lo que yo a ellos. Dar clases fue una experiencia hermosa y muy enriquecedora.

A mis amigos de la vida, en especial Ine, Car, Lu R., Lu U., Vane y Tanque, Ignacio y Luli, Tincho, Nico y Vicky, Marita, Carlos, Ali J. y Ali M. y mis amigas del colegio, quienes estuvieron siempre a mi lado, en los momentos más difíciles y también en los más alegres de mi vida.



# Indice

---

## *PARTE I : Introducción y objetivos*

<b>Capítulo 1:</b>	<b>ENERGÍA SOLAR Y DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS</b>	<b>1-36</b>
1.1	Introducción: Energía solar y dispositivos fotovoltaicos. . .	1
1.2	La energía solar en la Argentina. . . . .	9
1.3	Parámetros importantes de las celdas solares. . . . .	17
1.4	Nociones básicas de la física de semiconductores. . . . .	21
1.5	Bibliografía del Capítulo 1. . . . .	32
<b>Capítulo 2:</b>	<b>CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS CON QDOTS</b>	<b>37-68</b>
2.1	Celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos "QDSSC" (Quantum Dot Sensitized Solar Cells). . . . .	37
2.2	Cinética de generación de fotocorriente en QDSSC. . . . .	41
2.3	Técnicas de caracterización de QDSSC. . . . .	49
2.3.1	Caracterización morfológica. . . . .	50
2.3.2	Determinación de parámetros relacionados con la eficiencia de las QDSSC. . . . .	53
2.3.3	Caracterización de la cinética de los procesos durante la generación de fotocorriente o fotopotencial. . . . .	54
2.4	Bibliografía del Capítulo 2. . . . .	62
<b>Capítulo 3:</b>	<b>OBJETIVOS DE LA TESIS</b>	<b>69-70</b>
3.1	Objetivo general. . . . .	69
3.2	Objetivos específicos. . . . .	69

## PARTE II : Resultados obtenidos

<b>Capítulo 4:</b>	<b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub></b>	<b>71-82</b>
4.1	Obtención de nanotubos de TiO <sub>2</sub> por el proceso de anodización electroquímica. . . . .	71
4.2	Mecanismo de formación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	72
4.3	Síntesis y caracterización de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> . . . . .	74
4.3.1	Materiales y reactivos empleados. . . . .	74
4.3.2	Procedimiento. . . . .	74
4.3.3	Caracterización por microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución de las superficies obtenidas. . . . .	76
4.4	¿Cómo resolver el problema del “Nanograss”? . . . . .	79
4.5	Conclusiones generales del Capítulo 4. . . . .	81
4.6	Bibliografía del Capítulo 4. . . . .	81
<b>Capítulo 5:</b>	<b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE QDOTS</b>	<b>83-120</b>
5.1	¿Qué son los puntos cuánticos o Qdots?. . . . .	83
5.2	Qdots de CdSe. . . . .	86
5.2.1	Fundamentos de la síntesis de Qdots coloidales de CdSe por inyección en caliente. . . . .	86
5.2.2	Materiales y reactivos empleados. . . . .	89
5.2.3	Procedimiento. . . . .	90
5.2.4	Purificación . . . . .	92
5.2.5	Caracterización. . . . .	93
5.2.5.1	Detalles técnicos de los equipamientos empleados. . . . .	93

5.2.5.2	Caracterización de estructura y calidad de los Qdots obtenidos. ....	93
5.3	Qdots de CuInS <sub>2</sub> o “Green” Qdots. ....	106
5.3.1	Fundamentos de la síntesis de Qdots de CuInS <sub>2</sub> coloidales por termólisis. ....	106
5.3.2	Fundamentos de la síntesis de Qdot de CuInS <sub>2</sub> por inyección en caliente. ....	106
5.3.3	Materiales y reactivos empleados. ....	108
5.3.3.1	Método de inyección en caliente. ....	108
5.3.3.2	Termólisis. ....	108
5.3.4	Procedimientos. ....	109
5.3.4.1	Método de inyección en caliente. ....	109
5.3.4.2	Termólisis. ....	109
5.3.5	Caracterización de Qdots de CuInS <sub>2</sub> obtenidos. ....	111
5.3.5.1	Caracterización estructural de muestras obtenidas por inyección en caliente. ....	111
5.3.5.2	Caracterización estructural de muestras obtenidas por termólisis. ....	112
5.3.5.2.1	Empleando el tiol como precursor de sulfuro y estabilizante. ....	112
5.3.5.2.2	Empleando la tiona como precursor de sulfuro y estabilizante. ....	115
5.4	Conclusiones generales del Capítulo 5. ....	116
5.5	Bibliografía del Capítulo 5. ....	117

<b>Capítulo 6:</b>	<b>SENSIBILIZACIÓN ÓPTICA DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> CON QDOTS</b>	<b>121-164</b>
	<b>DE CdSe POR ADSORCIÓN DIRECTA</b>	
6.1	Métodos para la sensibilización óptica de nanotubos de TiO <sub>2</sub> con Qdots. . . . .	121
6.2	Estudio de la sensibilización óptica de nanotubos de TiO <sub>2</sub> con Qdots de CdSe por el método de adsorción directa. . .	123
6.2.1	Caracterización del proceso de adsorción directa. . . . .	124
6.2.1.1	Detalles técnicos de los equipamientos empleados. . . . .	124
6.2.1.2	Detección de los Qdots adsorbidos sobre los nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	125
6.2.1.3	Construcción de la isoterma de adsorción. . . . .	135
6.2.2	Caracterización de la respuesta fotoelectroquímica de las membranas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> sensibilizadas con Qdots de CdSe, empleadas como fotoánodos . . . . .	137
6.2.2.1	Detalles técnicos de los equipamientos empleados. . . . .	137
6.2.2.2	Mediciones de fotocorriente. . . . .	139
6.2.2.3	IPCE. . . . .	141
6.2.2.4	Espectroscopía de impedancia electroquímica. . . . .	144
6.2.3	Estudio de la influencia de la polaridad del solvente de dispersión en la adsorción directa. . . . .	147
6.2.3.1	Relación entre la cantidad de Qdots adsorbidos y fotocorriente generada. . . . .	148
6.2.3.2	Distribución de los Qdots a lo largo de los nanotubos. . .	153
6.2.3.3	Tiempos aparentes de transporte electrónico determinados por la técnica de transitorios de fotocorriente. . . . .	156
6.2.3.3.1	Detalles técnicos de los equipamientos empleados. . . . .	156
6.2.3.3.2	Resultados obtenidos. . . . .	157

6.3	Conclusiones generales del Capítulo 6. ....	160
6.4	Bibliografía del Capítulo 6. ....	162
<b>Capítulo 7:</b>	<b>ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LOS FOTOÁNODOS</b>	<b>165-184</b>
7.1	¿Por qué estudiamos el tratamiento térmico de los fotoánodos?.....	165
7.2	Detalles técnicos de los equipamientos usados. ....	166
7.3	Análisis termogravimétrico de una muestra de Qdots de CdSe. ....	167
7.4	Efecto del tratamiento térmico sobre el fotoánodo en aire a distintas temperaturas y por diferentes lapsos de tiempo. ....	168
7.4.1	Causa de la disminución en la fotocorriente por tratamientos térmicos a temperaturas altas y tiempos largos. ....	170
7.4.2	Causas del aumento de la fotocorriente por tratamientos térmicos a 200 y 250 °C por tiempos cortos. ....	172
7.5	Análisis de la influencia del tratamiento térmico en las diferentes etapas durante la generación de fotocorriente. ....	174
7.6	Conclusiones generales del Capítulo 7. ....	181
7.7	Bibliografía del Capítulo 7. ....	183
<b>Capítulo 8:</b>	<b>ARMADO DE CELDAS SOLARES TIPO “QUANTUM DOT SENSITIZED SOLAR CELLS”</b>	<b>185-196</b>
8.1	Componentes de una celda solar de tipo QDSSC. ....	185
8.2	Pasos para armar una QDSSC. ....	186
8.3	Caracterización de las celdas solares obtenidas. ....	188

8.4	Perspectivas y aspectos a mejorar en cuanto a la construcción de QDSSC . . . . .	191
8.5	Bibliografía del Capítulo 8. . . . .	193
<b>Capítulo 9:</b>	<b>OBTENCIÓN DE H<sub>2</sub> POR RUPTURA FOTOELECTROQUÍMICA DEL AGUA</b>	<b>197-216</b>
9.1	El Hidrógeno como potencial combustible del futuro. . . . .	197
9.1.1	Obtención de Hidrógeno por la ruptura fotoelectroquímica del agua. . . . .	197
9.1.2	Explicación del mecanismo de fotoelectrólisis del agua a nivel de bandas de energía. . . . .	201
9.1.3	Conceptos de rendimiento. . . . .	203
9.2	Detalles técnicos de los equipamientos empleados. . . . .	205
9.3	Rendimiento de obtención de moles de Hidrógeno bajo diferentes condiciones de ruptura fotoelectroquímica del agua. . . . .	207
9.4	Conclusiones y proyecciones a futuro. . . . .	214
9.5	Bibliografía del Capítulo 9. . . . .	214

### *PARTE III : Conclusiones y proyecciones a futuro*

<b>Capítulo 10:</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>217-225</b>
10.1	Conclusiones finales. . . . .	217
10.2	Proyecciones a futuro. . . . .	222
10.3	Bibliografía del Capítulo 10. . . . .	224



# Resumen

---

La presente tesis aborda el estudio de las propiedades fisicoquímicas y fotoelectroquímicas de membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificadas con puntos cuánticos o “quantum dots” (Qdots) de CdSe para su potencial empleo como fotoánodos para celdas solares sensibilizadas con Qdots o “Quantum Dot Sensitized Solar Cells” (QDSSC). Este trabajo también está abocado a la búsqueda de diferentes estrategias para mejorar la eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica de dichas superficies fotoactivas.

La primera parte de la tesis consta de la introducción y la presentación de los objetivos. El primer capítulo es una introducción de los conceptos básicos acerca de la energía solar y dispositivos fotovoltaicos. Se exponen los hechos que justifican el estudio y desarrollo en torno al aprovechamiento de este tipo de energía y se presenta el contexto general de los dispositivos fotovoltaicos, en la actualidad y particularmente en la Argentina. En el capítulo 2 se introducen conceptos fundamentales de las celdas solares sensibilizadas con Qdots. Se explican las partes constituyentes de las celdas solares, su modo de operación y el mecanismo cinético en la generación de la fotocorriente. Se enumeran y explican brevemente las diferentes técnicas de caracterización morfológica y funcional de este tipo de celdas solares. En el capítulo 3 se menciona el objetivo principal de la tesis y se enumeran los objetivos específicos para llevar a cabo la presente investigación.

En la segunda parte de la tesis se presentan los resultados logrados. Se aborda la síntesis y caracterización de arreglos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por anodización electroquímica del titanio en el capítulo 4 y de Qdots de CdSe y  $\text{CuInS}_2$  por las metodologías de inyección en caliente y termólisis en el capítulo 5. En el capítulo 6 se presentan los estudios llevados a cabo acerca del proceso de sensibilización óptica a través de la modificación superficial de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por la adsorción directa de Qdots de CdSe, en la búsqueda de las mejores condiciones para lograr un grado de cubrimiento óptimo. Se exponen también los resultados de la caracterización de la respuesta fotoelectroquímica de las membranas de nanotubos modificadas con Qdots, empleadas como fotoánodos. En el capítulo 7 se analizan los cambios causados por el tratamiento térmico en las

propiedades eléctricas y fisicoquímicas de los fotoánodos y se exponen las condiciones óptimas de tratamiento térmico encontradas para lograr aumentos en la fotocorriente generada. El capítulo 8 está abocado en los detalles de la construcción de celdas solares sensibilizadas con Qdots. Se exponen los resultados obtenidos relacionados con la caracterización de las celdas armadas, empleando los fotoánodos obtenidos y estudiados en los capítulos previos y se discute sobre los aspectos a mejorar en cuanto a la construcción de estas celdas. El capítulo 9 aborda la temática de generación de Hidrógeno por la ruptura fotoelectroquímica del agua y los resultados obtenidos empleando como fotoánodo la membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Finalmente se presentan las principales proyecciones en vistas de continuar con dicho trabajo en el futuro.

La tercera parte de la tesis aborda las conclusiones principales de la tesis y las proyecciones a futuro, en el capítulo 10.

# Abstract

---

This PhD thesis is about the study of the physicochemical and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes decorated with colloidal CdSe quantum dots (Qdots) for its potential use as photoanodes for “Quantum Dot Sensitized Solar Cells” (QDSSC). The aim of this work is also the search of strategies to improve the Solar to Electrical Energy conversion efficiency of those photoactive materials.

The first part consists of the introduction and presentation of the main objectives. The first chapter is an introduction of the basic concepts regarding solar energy and photovoltaic devices. In this chapter the facts that justify the study and development related to the exploitation of this kind of energy and the general and present context of photovoltaic devices, particularly in Argentina are discussed. In chapter 2, the fundamental concepts of Qdots sensitized solar cells are introduced. The components of solar cells, its operational mode and the kinetic mechanism of photocurrent generation are explained. Different characterization techniques for this kind of solar cells are listed and briefly described. In chapter 3, the main objective together with a list of specific objectives for this thesis are presented.

The second part of the thesis is about the achieved results. The synthetic procedure and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubular arrangements, obtained by electrochemical anodization of titanium foils is presented in chapter 4 and the obtaining of CdSe and CuInS<sub>2</sub> Qdots through the methodologies of “hot injection method” and thermolysis in chapter 5. In chapter 6, the studies concerning the optical sensitization by means of surface modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes with CdSe Qdots through direct adsorption are presented, orción directa de Qdots de CdSe, in the search for the best conditions to achieve an optimum coverage degree. The results of the photoelectrochemical response of the nanotubes membranes modified with Qdots, used as photoanodes, are showed. In chapter 7 the changes caused by the thermal treatment in the electrical and physicochemical properties of the photoanodes are analyzed and the optimal heat treatment conditions found to achieve increases in the photocurrent generated are exposed. Chapter 8 is de-

voted to the details of the construction of Qdots sensitized solar cells. The obtained results related to the characterization of the prepared cells employing the photoanodes studied in the previous chapters are presented. Also, a discussion of the aspects to improve in terms of the construction of these cells is stated. Chapter 9 deals with the subject of hydrogen generation by photoelectrochemical water splitting and the results obtained using TiO<sub>2</sub> nanotubes membrane as a photoanode. Finally, the main projections are presented in order to continue with this work in the future.

The third part of the thesis addresses the main conclusions of the thesis and the projections for the future, in chapter 10.



Xul Solar, *Ciudad Lagui* (1939)

# Parte I

## Introducción y objetivos



# CAPITULO 1

---

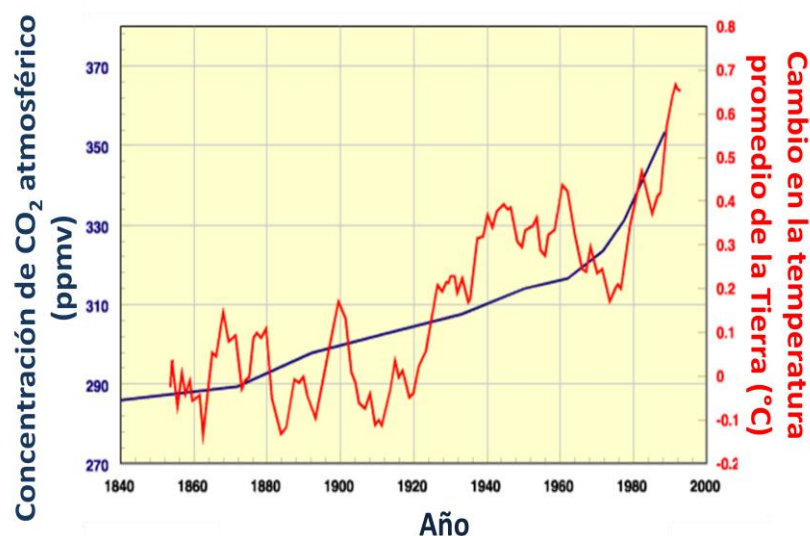
## **Energía solar y dispositivos fotovoltaicos**

*En el capítulo se desarrolla conceptos básicos acerca de la energía solar, los hechos que justifican el estudio y desarrollo en torno a la misma y a los dispositivos fotovoltaicos. Acerca de estos últimos se menciona su desarrollo, desde su descubrimiento hasta la actualidad, se describe brevemente su funcionamiento, su clasificación y se mencionan los parámetros importantes para caracterizar su eficiencia y desempeño en relación con conceptos básicos de la física de semiconductores. Se resume el contexto de la energía solar en la Argentina.*

### *1.1 Introducción: Energía solar y dispositivos fotovoltaicos.*

El crecimiento constante en la demanda de energía por parte de la población junto con el calentamiento global son dos de los mayores problemas del siglo 21. En relación con el calentamiento global, se vuelve indispensable disminuir la emisión de gases de efecto invernadero, en especial el CO<sub>2</sub>. Para explicar brevemente el efecto invernadero, debemos tener en cuenta que la temperatura del planeta es el resultado de un equilibrio establecido entre la energía solar que ingresa a la Tierra en forma de radiación, principalmente como luz visible y calor y la energía que es reemitida como calor disipado hacia el espacio por parte del planeta. La salida de radiación reemitida por la Tierra está fuertemente afectada por la presencia y composición de la atmósfera. Si no tuviésemos atmósfera, como es el caso de la Luna, la temperatura de la Tierra sería aproximadamente -18°C. Sin embargo, el vapor de agua, el CO<sub>2</sub> presente en cantidades normales (~270 ppm) y el gas metano en la atmósfera son los compuestos que absorben principalmente la radiación reemitida, evitando el escape de esta energía de la Tierra y manteniendo al planeta a una temperatura promedio de 15°C. Las actividades humanas emiten cada vez más cantidad de CO<sub>2</sub> principalmente y otros gases que también causan el mismo efecto como el metano, óxidos nitrosos y compuestos clorofluorcarbonados (CFC's) [1]. Estos gases acentúan el efecto invernadero a niveles muy por encima de los naturales, con lo cual la temperatura de la Tierra aumenta año a año [2]. Si bien los CFC's y el metano presentan una mayor capacidad de absorber el calor, impidiendo su escape al espacio, en comparación con el CO<sub>2</sub>, se habla de este último como el principal

gas que incrementa el efecto invernadero debido a que es el gas que se produce y acumula en mayor medida como consecuencia de las actividades humanas [3]. Mayoritariamente el CO<sub>2</sub> proviene del proceso de combustión de hidrocarburos, carbón y gas (combustibles de origen fósil, no renovables). Por razones económicas, estas últimas son las fuentes más ampliamente utilizadas, cubriendo aproximadamente el 80% del consumo energético por parte de las industrias y la población civil. Los primeros estudios sobre el efecto invernadero datan de mediados de la década de 1990, siendo el trabajo de Richard A. Kerr publicado en la revista Science en 1995 [4] uno de los primeros reportes en donde se reconoce y se da el primer aviso de “alarma” sobre el calentamiento global. Como se muestra en la Figura 1, existe una correlación directa entre el incremento año por año en la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera con el aumento en la temperatura media del planeta. Extrapolando a futuro en base a evidencias presentes, se calcula que los niveles efectivos de CO<sub>2</sub> van a duplicarse respecto a los actuales en el año 2030, generando así un aumento de 1 a 4 °C en la temperatura media de la Tierra. Esto llevará a cambios en las corrientes de vientos y lluvias, lo cual generará sequías extremas en algunas zonas mediterráneas y el derretimiento de los hielos de los casquetes polares, lo que llevaría al aumento del nivel de las aguas oceánicas.



---

*Figura 1: Correlación entre el aumento en el CO<sub>2</sub> atmosférico (línea azul) con el aumento en la temperatura promedio de la Tierra a lo largo de los años (línea roja) [2].*

---



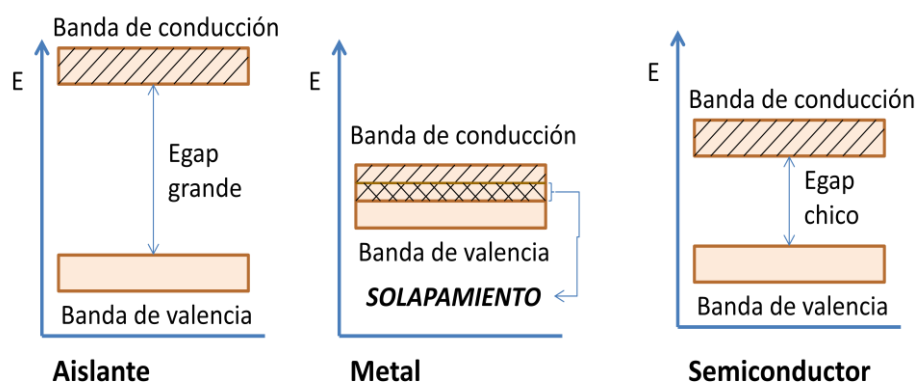
Para lograr el objetivo de disminuir la emisión del CO<sub>2</sub> y además comenzar a reemplazar las fuentes de energía no renovables, energías alternativas como por ejemplo la energía eólica, la producida por biomasa, hídrica y solar deben ser estudiadas y desarrolladas en mayor medida. De entre todas las fuentes alternativas de energía mencionadas, la que puede extraerse a partir del sol, tanto como para generar calor así como también energía eléctrica, es la más abundante e inagotable. Cabe destacar que, si los humanos fuésemos capaces de aprovechar toda la radiación solar que llega cotidianamente a nuestro planeta para generar energía, tendríamos 10000 veces más de energía de la que consumimos a diario globalmente. Los dispositivos fotovoltaicos o celdas solares son aquellos que generan electricidad a partir de la luz del sol, es decir que actúan como “convertidores” de energía lumínica en eléctrica con una cierta eficiencia.

A pesar del incipiente aumento en el grado de concientización ecológica de la población, que deriva en el crecimiento del mercado de las celdas solares, los precios no son aún competitivos con los de la electricidad de la red, mayormente producida por la combustión de hidrocarburos. Por ello, resulta necesaria una búsqueda de nuevos materiales y procesos productivos de dispositivos fotovoltaicos que disminuyan costos y aumenten eficiencias.

El funcionamiento en la práctica de los incipientes dispositivos fotovoltaicos fue demostrado en la década de 1950. En la década de 1960 se dio un impulso en el estudio y desarrollo de las celdas solares para la industria aeroespacial, en especial como fuente de energía para los satélites. Estas celdas solares eran mucho más caras que lo que son ahora. Durante la década de 1970, tuvo lugar la crisis en la oferta del petróleo a nivel mundial. La reducción de la oferta de crudo frente a una demanda creciente llevó al alza del precio del crudo, encareciendo la energía. A raíz de este hecho, se focalizó la atención de la población en encontrar fuentes alternativas de energía para su uso cotidiano, lo cual promocionó la investigación en el campo de la energía solar. La crisis del petróleo generó interés y supuso un incentivo financiero para desarrollar celdas solares eficientes. A partir de ese momento las celdas solares comenzaron a considerarse como una opción viable de fuente de energía alternativa por parte de las industrias, que comenzaron a desarrollar a gran escala dispositivos pequeños y simples

que funcionaban con energía solar, como calculadoras y relojes. Desde la década de 1990, la industria de los dispositivos fotovoltaicos experimentó la mayor tasa de crecimiento [2].

Las celdas solares se fabrican empleando materiales semiconductores (Figura 2). Estos materiales constituyen un grupo diverso de sólidos inorgánicos de carácter covalente, como por ejemplo el Silicio, Germanio, GaAs, InAs, InP y GaP o con cierto carácter iónico también como el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  entre otros, que pueden comportarse como conductores o aislantes dependiendo del campo eléctrico aplicado sobre los mismos o de la radiación incidente. En base a esta última propiedad mencionada, radica el funcionamiento de las celdas solares. Cuando incide luz con la energía adecuada sobre estos materiales, se produce la promoción de los electrones que se encuentran en la banda de valencia (conjunto de los últimos niveles de energía ocupados por electrones de los átomos que componen el material) hacia la banda de conducción (conjunto de niveles de energía desocupados). Dicho fenómeno aumenta la conductividad del material. Esto ocurre siempre y cuando la radiación incidente tenga una energía que supere la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción (energía del “band gap” ó  $E_{\text{gap}}$ ).



*Figura 2: Gráficos de bandas de energía para materiales aislantes, conductores o metales y semiconductores.*

Las celdas solares se clasifican en 1°, 2° y 3° generación según su aparición cronológica y la tecnología en la que subyace su funcionamiento [2,5,6].

1° generación: Son celdas solares fabricadas a partir del Silicio mono o policristalino que se rigen bajo los principios de funcionamiento de los diodos basados en uniones p-n. Los diodos son componentes electrónicos que permiten la circulación de la corriente en un solo sentido. Las uniones p-n [7] se producen cuando se pone en contacto un semiconductor tipo n y otro tipo p, de los cuales se hablará en secciones posteriores en este mismo capítulo. Estas celdas son las más comúnmente empleadas hoy en día comercialmente y se observan en los techos de algunos hogares (Figura 3). En cuanto al costo, estos dispositivos por lo general tienen un periodo de amortización de 5-7 años. La desventaja es que se logran mayores eficiencias con silicio de alta pureza y cristalinidad, que implica altos costos de producción. Sin embargo, este tipo de dispositivos sigue dominando el mercado actual ya que existe mucha infraestructura dedicada a la producción de silicio derivada de la industria microelectrónica.



---

*Figura 3: Empleo de paneles solares instalados en techos de viviendas para el uso doméstico de la energía solar y en satélites [42][43].*

---

Por otra parte, ya no hay investigación y desarrollo en cuanto a este tipo de celdas solares, debido a que con los métodos actuales de fabricación se están obteniendo celdas cuya eficiencia se acerca al límite de eficiencia teórica que es del 31%. Dicho límite es el límite termodinámico en cuanto a la eficiencia de conversión de luz en potencia eléctrica de un dispositivo fotovoltaico de unión simple p-n de silicio. También

se conoce como límite de Shockley-Queisser [8]. Para calcular este límite se tiene en cuenta que los fotones con energías menores a la  $E_{gap}$  del semiconductor (silicio), no son absorbidos, mientras que los fotones con energías mayores que la  $E_{gap}$  son absorbidos y liberan el exceso de energía mayormente como calor. Es decir que sólo los fotones con la energía o longitud de onda adecuada pueden ser completamente aprovechados.

2° generación: Se basan principalmente en capas delgada de distintos materiales como el silicio amorfo, CIGS (Cobre, Indio, Galio y Sufuro) y CdTe, con funcionamiento similar a las de 1° generación. Al igual que las de 1° generación, tienen costos altos de fabricación, ya que los procesos para obtener este tipo de celdas requieren alto vacío y altas temperaturas. Otra desventaja de este tipo de celdas es que tanto el Galio como el Indio y el Teluro son elementos escasos en el planeta.

3° generación: Son celdas solares que se encuentran actualmente en etapa de desarrollo por lo que no están disponibles comercialmente. Algunos de estos dispositivos fotovoltaicos emergentes son:

- Celdas solares de sulfuros de cobre, zinc y estaño (CZTS), y derivados con selenio (CZTSe, CZTSSe)
- Celdas solares sensibilizadas con colorantes, conocidas como "Celdas de Grätzel" en honor al Dr. Michael Grätzel, quien desde los años '90 investiga este tipo de celdas solares, aportando gran cantidad de información sobre su síntesis y caracterización.
- Celdas solares orgánicas
- Celdas solares de perovskitas
- Celdas solares poliméricas
- Celdas solares sensibilizadas con Quantum dots (Qdots) o puntos cuánticos

Estos dispositivos se basan principalmente en el uso de materiales estructurados en la nanoescala ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), los cuales presentan propiedades novedosas, diferenciadas de los materiales masivos. Los beneficios de este tipo de dispositivos radican en que podrían bajarse los costos de producción debido a que se requiere poco

material, desarrollarse celdas solares flexibles y lo más importante es que podrían obtenerse eficiencias que superen el límite de Shockley–Queisser debido justamente a las propiedades que surgen por el hecho de estar constituidos por materiales nanométricos. Por ejemplo existe la posibilidad de obtener “celdas de múltiple unión” con alineación de bandas y la generación múltiple de transportadores de carga o “Multiple Carrier Generation” (GEN en inglés) [9]. Las principales desventajas son las bajas eficiencias que se han alcanzado hasta el día de la fecha y la baja estabilidad o corta vida útil de los materiales utilizados. El récord en la eficiencia de conversión fue de un 40% para celdas de uniones múltiples usando luz solar concentrada (Figura 4). Particularmente las celdas solares sensibilizadas con Qdots han atraído la atención de los investigadores en los últimos años debido a las ventajas únicas de emplear Qdots ó puntos cuánticos, que son estructuras semiconductoras en la nanoescala constituídas por sales binarias de metales de transición que permiten aprovechar la luz y producir separación de carga fotoinducida. En primer lugar, el efecto de cuantización generado por el pequeño tamaño de dichas partículas permite ajustar su respuesta óptica, variando su tamaño o composición. Además, se ha reportado que algunos Qdots como los nanocristales de PbSe son capaces de producir el efecto de generación múltiple de transportadores de carga, con lo cual la eficiencia de estas celdas podría aumentar en forma importante, por encima del límite teórico de Shockley–Queisser [10].



# Best Research-Cell Efficiencies

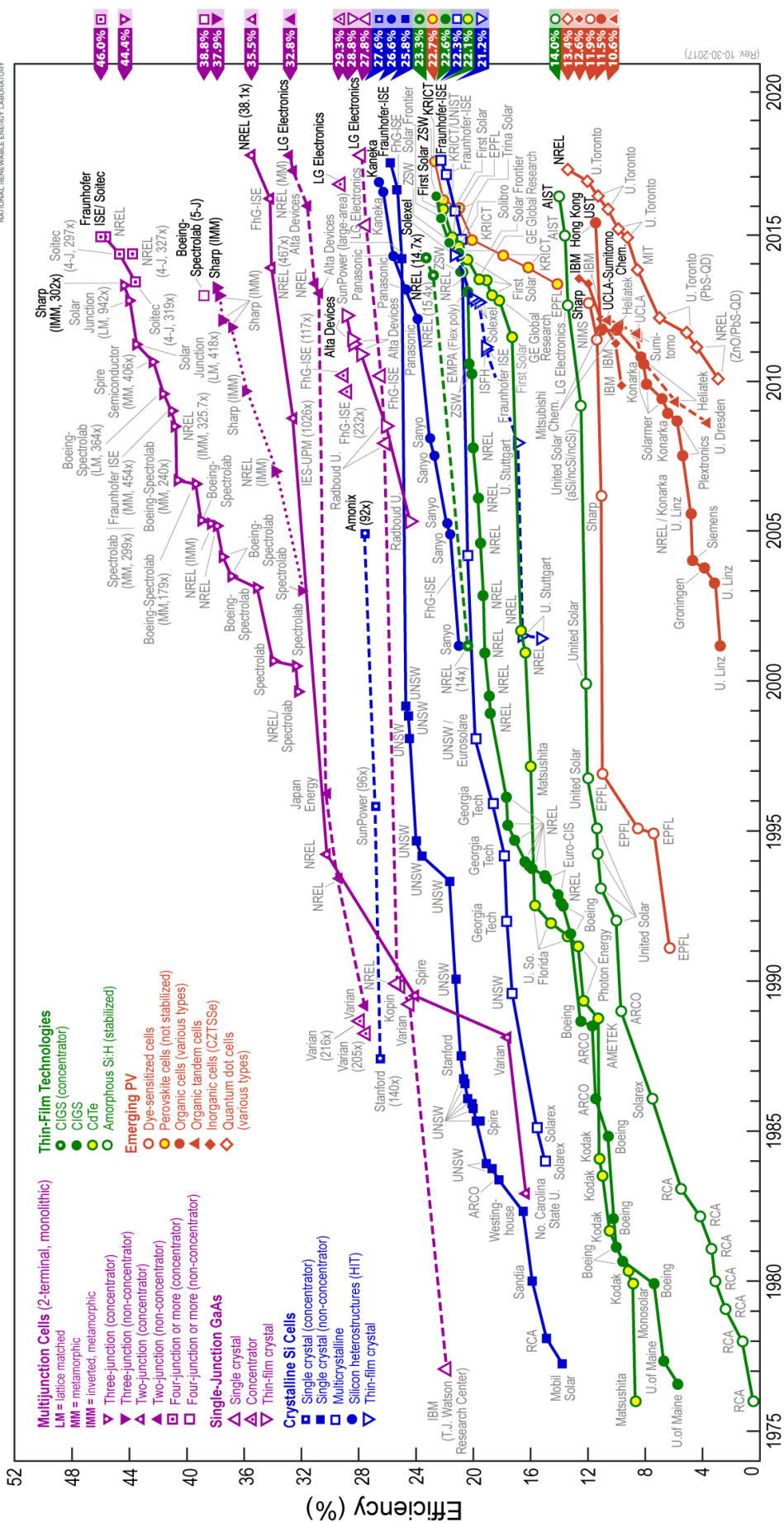
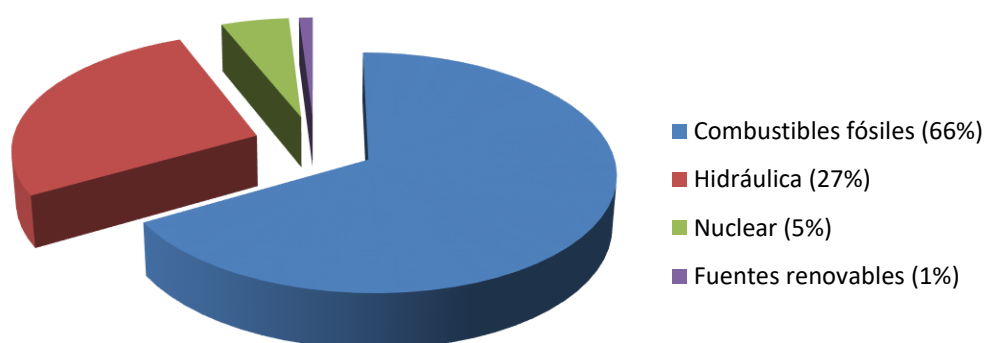


Figura 4: Eficiencia porcentual de los distintos tipos de dispositivos fotovoltaicos a lo largo de los años [44].

## 1.2 *La energía solar en la Argentina*

Los estudios y el desarrollo para lograr el aprovechamiento de la energía solar en la Argentina se remontan a mediados de la década de 1970, al igual que en el resto del mundo, impulsados por la crisis petrolera que tuvo lugar en esos años. En las décadas del 2000-2010, se recobró el interés por continuar con las tareas de investigación y desarrollo en torno a este tipo de energía renovable debido al resurgimiento de una crisis energética a nivel nacional ya que la matriz energética Argentina, al igual que en la mayoría de los países del mundo, se basa casi exclusivamente en el petróleo y el gas natural (Figura 5). La producción a nivel nacional de estos recursos es poco importante a pesar del alto consumo creciente de energía que se registra. Las reservas tanto del petróleo como del gas natural se han reducido drásticamente en los últimos años con lo cual resultó imprescindible comenzar a cubrir la necesidad energética de la población importando gas, principalmente de Bolivia y reduciendo los volúmenes exportados, especialmente a Brasil y Chile. Como consecuencia se generó un aumento de tarifas [11].

### Matriz energética Argentina 2016



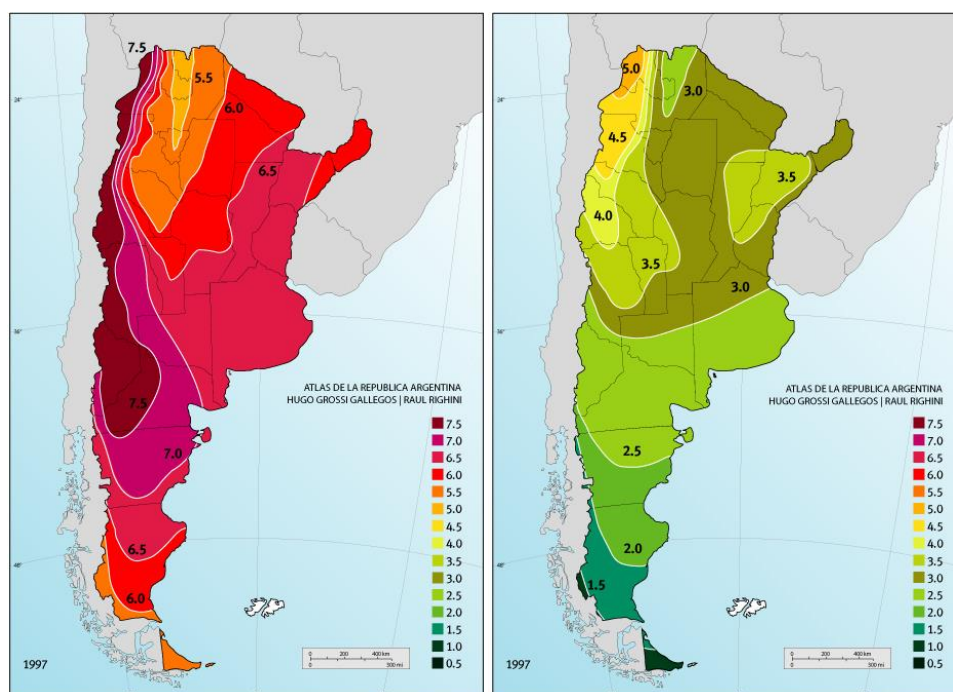
---

*Figura 5: Generación bruta del mercado eléctrico mayorista Argentino. Enero 2016. Fuente CNEA [17].*

---



En la década de 1970, funcionó en el país la Red Solarimétrica a cargo del Dr. Grossi Gallegos de la Universidad de Luján, con el propósito de medir la irradiancia solar en el país para determinar los lugares de mayor disponibilidad de luz solar como recurso energético y así confeccionar un Atlas de irradiancia solar de la Argentina [12] (Figura 6). Esta red llegó a tener más de 40 estaciones de medida. Sin embargo, en la década de 1990 se redujo la actividad de investigación en torno a dicho proyecto por escasos recursos económicos. Desde hace unos años se busca desarrollar a nivel nacional, la puesta en funcionamiento nuevamente de dicho servicio. A partir de los datos arrojados por las mediciones de la red solarimétrica, se desprende que particularmente en las regiones andinas y subandinas desde Jujuy hasta Neuquén, en especial en la zona cuyana, existen valores altos de irradiancia en todo el año [13]. El recurso solar en el Noroeste de la Argentina es tan abundante que potencialmente podría abastecer la demanda energética del país completo [14], si fuese posible acumular esta energía y transportarla minimizando pérdidas. Para lograr este objetivo se requiere estudio y desarrollo. Durante el verano también se aprecia una extensa zona en las áreas centrales del país, donde el nivel de radiación es aceptable.



*Figura 6: Distribución espacial del promedio de la irradiación solar global diaria en  $KWh/m^2$  en el mes de enero (izquierda) y agosto (derecha) [12].*



El costo que aún mantiene la energía producida por el sol sigue siendo alto debido principalmente a los precios elevados de instalación de los equipos necesarios. Estos equipos requieren paneles solares de silicio policristalino, acumuladores para almacenar la energía eléctrica y poder utilizarla cuando no hay sol, un regulador que controla la carga de las baterías para evitar que se sobrecarguen y si se desea obtener corriente alterna es necesario un conversor. Debido a ello, aún no es posible en Argentina, lograr una utilización masiva cotidiana de estos equipos para suministro energético ya que hoy en día no es rentable. Por ello este sistema es principalmente empleado para abastecer equipos ubicados en zonas aisladas debido a su bajo mantenimiento y alta confiabilidad, como repetidoras de comunicaciones, boyas de protección catódica de poliductos, viviendas o edificios comunitarios en zonas no conectadas a la red eléctrica y postes de SOS ubicados en rutas inhóspitas, entre otras (Figura 7).



---

*Figura 7: Estación Repetidora satelital de TELECOM Argentina, en Nazareno, Jujuy y postes para emergencia en rutas de Argentina [45].*

---

Respecto a este último punto, diferentes gobiernos en las últimas décadas han impulsado y comenzado a desarrollar un plan denominado PERMER (Proyecto de energías renovables para mercados regionales) que busca abastecer de energía eléctrica a consumidores que viven en zonas donde no llega la red nacional de distribución. Para ello el gobierno ha licitado y subvencionado en un alto porcentaje, la instalación de los

## Capítulo 1: *Energía solar y dispositivos fotovoltaicos*

equipos solares atendiendo a los bajos niveles de ingreso que poseen estos grupos poblacionales. Este proyecto fue financiado con un crédito del Banco Mundial y se puso en marcha principalmente en las provincias de Jujuy, Salta y La Rioja [15]. La Figura 8 muestra una foto de una escuela rural en la Provincia de Jujuy con paneles fotovoltaicos instalados en el techo, adquiridos con los fondos del PERMER.

Cabe destacar que actualmente en la Argentina no existen fábricas de celdas solares sino solo compañías o empresas que importan las celdas y se encargan de instalarlas.



---

*Figura 8: Escuela rural en la Provincia de Jujuy abastecida de electricidad por medio de paneles fotovoltaicos adquiridos por medio del Proyecto PERMER [15].*

---

Por otra parte, en el país hay instalados algunos parques solares fotovoltaicos [16]. Básicamente son hectáreas cubiertas por paneles solares en donde se produce energía eléctrica para suministro de la población.

### PARQUE SOLAR FOTOVOLTAICO CAÑADA HONDA (SARMIENTO, PROVINCIA DE SAN JUAN)

Inaugurado en abril del 2012 por la empresa 360° Energy [17]. Es el más grande del país (Figura 9). El parque está compuesto por un total de 98000 paneles solares y cuenta con una potencia instalada (potencia total en W de un sistema o circuito si todos los aparatos se ponen en funcionamiento a la vez) de 8 MW pico que se conectan al Sistema Argentino de Interconexión. Este complejo proporciona energía a unas 14000

viviendas, o sea casi el 7,2% de los usuarios sanjuaninos. Tiene una superficie de 84 hectáreas. La radiación solar promedio de Cañada Honda es de 203,4 MW/m<sup>2</sup>, cifra que sitúa a este sitio entre los mejores del mundo para este tipo de proyectos.

PARQUE SOLAR FOTOVOLTAICO DE TERRAZAS DE PORTEZUELO (PROVINCIA DE SAN LUIS)

Este parque fue inaugurado en octubre del 2014, en un predio cercano a la casa de Gobierno de San Luis, y cuenta con más de 4080 paneles solares que abastecen 1 MW a la red eléctrica. Este parque fue construido por la Unión Transitoria de Empresas, conformada por Coradir S.A. y Obras y Servicios de Ingeniería S.R.L. Requirió una inversión de \$37.494.079 por parte del Gobierno provincial de San Luis [18].

PLANTA SOLAR FOTOVOLTAICA DE ULLÚM (CIUDAD DE SAN JUAN, PROVINCIA DE SAN JUAN)

En 2011 se inauguró la planta fotovoltaica piloto Solar San Juan I, de 1,2 MW, que fue concebida como un centro para el estudio y evaluación de las distintas tecnologías vinculadas con la energía fotovoltaica y su interacción con la red eléctrica. A su vez, se proyecta instalar alrededor de 93.600 módulos solares fijos, para que, a mediano plazo, el parque Ullúm pueda generar una potencia pico total de 22 MW.

Las empresas responsables de la instalación de dicha planta son Sky Solar y Bauen Efacec, en conjunto con ENARSA, y EPSE (Energía Provincial Sociedad del Estado de San Juan) [19][20].



---

*Figura 9: Parque solar fotovoltaico Cañada Honda en la Provincia de San Juan [17][46].*

---

CENTRAL DE ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA DE LA RIOJA (VILLA UNIÓN, PROVINCIA DE LA RIOJA)

Este parque solar fotovoltaico tendrá una capacidad inicial de 10 MW, a la cual seguirán otras dos de 10 MW cada una, en total una cantidad de 30 MW. La empresa Energía Argentina (ENARSA) y la italiana ECOS son las responsables de la instalación de dicha planta [21].

Para tener una idea de la magnitud de las potencias instaladas de estos parques fotovoltaicos, resulta útil una comparación con la potencia instalada de algunas de las centrales hidroeléctricas y nucleares de la Provincia de Córdoba. Así, la central hidroeléctrica “La Viña” posee una potencia instalada de 16 MW y la de “San Roque” de 24 MW [22], mientras que el parque fotovoltaico “Cañada Honda” posee una potencia de 8 MW.

Con relación al marco regulatorio de la energía solar en el país, en 2005, Argentina fue el primer país latinoamericano en aprobar una ley que obliga a que las energías renovables tengan una contribución del 8 % en la generación total de energía, aumentando hasta un 20 % para 2025. Actualmente, el país genera alrededor del 2 por ciento (200 MW) de su energía a partir de fuentes renovables. En un estudio comparativo con otros países se observa que actualmente China lidera tanto la producción como el uso de energía solar fotovoltaica mundial, con alrededor de 77000 MW de potencia instalada, lo cual significa aproximadamente un 4,7 % de la matriz energética de dicho país [23]. El segundo país que lidera el uso de la energía solar fotovoltaica es Alemania, que desde el año 2014 en adelante según la Agencia de Energías Renovables, Strom -Report, aproximadamente el 7 % de toda su matriz está cubierta por energía solar fotovoltaica, con alrededor de 41000 MW de potencia instalada total [24].

La ley número 26190, bajo el título de “REGIMEN DE FOMENTO NACIONAL PARA EL USO DE FUENTES RENOVABLES DE ENERGIA DESTINADA A LA PRODUCCION DE ENERGIA ELECTRICA”, declara de interés nacional la generación de energía eléctrica a partir del uso de fuentes de energía renovables con destino a la prestación de servicio público como así también la investigación para el desarrollo tecnológico y fabricación de equipos con esa finalidad (art. 1). Por otra parte, esta ley establece que las fuentes de

energía renovables son la energía eólica, solar, geotérmica, mareomotriz, hidráulica, biomasa, gases de vertedero, gases de plantas de depuración y biogás. Se promueve la realización de nuevas inversiones en emprendimientos de producción de energía eléctrica, a partir del uso de estas fuentes renovables en todo el territorio nacional, entendiéndose por tales la construcción de las obras civiles, electromecánicas y de montaje, la fabricación y/o importación de componentes para su integración a equipos fabricados localmente y la explotación comercial.

Por otra parte, en el marco de la Ley 27191 [25], que plantea modificaciones a la ley 26191 y básicamente garantiza el derecho de los Grandes Usuarios de electricidad (comercios e industrias con consumos de electricidad relevantes) a elegir su proveedor de energía renovable y negociar libremente las condiciones del suministro, surgió por parte del Ministerio de Energía la Resolución 281/2017, que regula el funcionamiento del Mercado a Término de las Energías Renovables (MATER). En este Mercado a Término los Grandes Usuarios podrán negociar la compra de energía renovable a generadores y comercializadores, incluso asegurarse que hasta el 100 % de su consumo eléctrico provenga de fuentes renovables o adquirir únicamente los escalones mínimos exigidos por la Ley que son del 8 % en el 2018 y llegarían hasta el 20 % en el año 2025. Si el consumidor decide no tomar iniciativa, el Estado se encargaría de suministrar la porción de energía renovable mínima requerida. Si en cambio el consumidor decide, puede firmar contratos de abastecimiento con un generador o comercializador u optar por la autogeneración, por ejemplo instalando paneles solares en su propia fábrica o predio para la producción in situ de la energía que consume. Actualmente hay en la Argentina más de 8000 Grandes Usuarios que avanzan a buen ritmo en sus procesos de compra de energía renovable. También existen procesos de negociación donde un Generador o Comercializador instala la central solar en el predio del cliente y éste solo debe pagar la energía que efectivamente recibe [26].

Con la puesta en marcha del programa argentino RenovAr en mayo de 2016 [27], el país planea introducir su política de generación distribuida en 2018, proporcionando un nuevo impulso al desarrollo tanto de la energía solar como la de otras fuentes renovables en general. RenovAr plantea avanzar hacia un cambio de política para que el sector de las energías renovables resulte más atractivo a los inversores. Así mismo

procura concientizar a la población de los beneficios de cambiar a fuentes de energía más limpias. La generación distribuida, también conocida como generación in-situ, o generación descentralizada consiste en la generación de energía eléctrica a través de numerosas fuentes de energía en lugares lo más próximos posible a los consumidores. Para apoyar la implementación de un sistema de generación distribuida se han establecido 25 centros de información en todo el país, destinados a proporcionar formación y apoyo a las partes interesadas. Las rondas 1 y 1,5 del programa RenovAr dieron como resultado un total de 2,42 GW correspondientes a proyectos de energía limpia adjudicados, lo que implica una inversión de 4000 millones de dólares, mayormente para desarrollo de energía eólica y solar [28]. En cuanto a esta última, se planea el desarrollo de 4 proyectos en las provincias de Salta y Jujuy [29]. Particularmente, se firmaron 2 contratos en enero de 2017, para llevar a cabo en Salta instalaciones solares de 180 MW en total a cargo de dos empresas (Fieldfare e Isolux) para un parque solar que se llamará “La Puna” y otro “Cafayate” [30]. Actualmente, en el segundo semestre del programa RenovAr está en la ronda 2 de la licitación, en la cual se podrán licitar entre 1,5 y 2 GW en proyectos de todo tipo de energías renovables, incluyendo la energía solar [31].

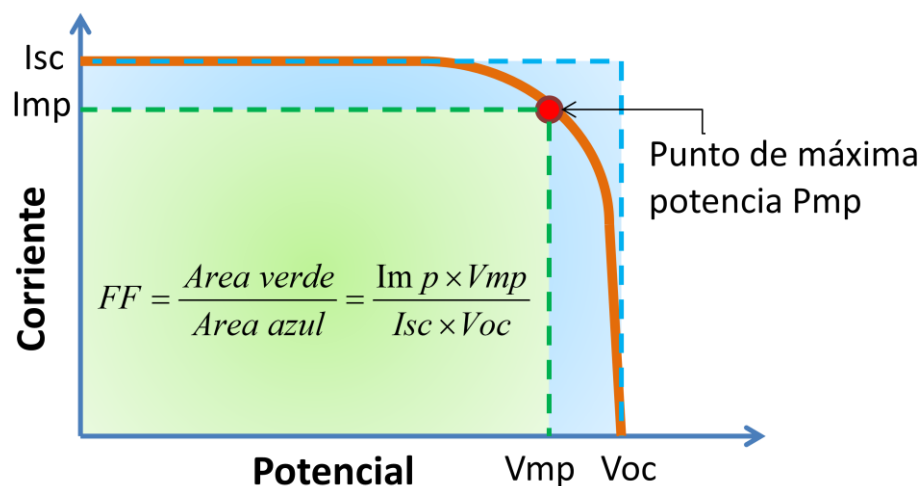
Por último, resulta interesante mencionar a la “Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente”, creada el 3 de junio de 1974 bajo la denominación Asociación Argentina de Energía Solar-ASADES, en la ciudad de San Miguel, provincia de Buenos Aires. Esta asociación surgió en ocasión de realizarse una escuela UNESCO para jóvenes astrónomos y científicos latinoamericanos en el área de la física solar, en el Observatorio Solar de Física Cósmica. Un grupo de profesionales asistentes a la escuela decidió su creación a partir del total convencimiento que “el estudio y la aplicación de la energía solar, constituye un caso indispensable para el progreso económico y social del país”. En la actualidad cuenta con un número importante de miembros que representan a las principales instituciones, universidades, laboratorios, ONG ambientales y empresas de la Argentina. ASADES se encarga de llevar a cabo encuentros anuales entre sus socios en los cuales se presentan diferentes proyectos y trabajos realizados en torno al aprovechamiento de las energías renovables a nivel local. Las actas de las Reuniones de

Trabajo desde 2001 a la fecha se han publicado en formato digital y los anteriores se encuentran en proceso de digitalización [32].

### *1.3 Parámetros importantes de las celdas solares*

La potencia de las celdas solares está relacionada con la corriente que circula y con el potencial o voltaje que se desarrolla. El principal problema es que las potencias que generan actualmente las celdas solares comerciales son muy pequeñas para alimentar cualquier dispositivo eléctrico, por lo general 10 W [2]. Por ello se vuelve necesario recurrir a la fabricación de paneles solares fotovoltaicos donde se colocan muchas celdas solares fotovoltaicas en serie, para aumentar los voltajes de trabajo, y en paralelo para aumentar la corriente de trabajo. En general, para obtener más cantidad de potencia, pueden ser interconectadas aproximadamente 40 celdas solares para formar paneles o módulos que llegan a potencias de alrededor de 300 W [33]. Los paneles solares se comportan exactamente igual que una celda solar fotovoltaica, y la potencia nominal a la que se refieren se produce sólo si trabajan en su punto de máxima potencia. El punto de máxima potencia ( $P_{max}$ ) es el punto en el cual se maximiza el potencial frente a la corriente, o lo que es lo mismo, la carga para la cual la celda puede entregar la máxima potencia eléctrica para un determinado nivel de radiación y constituye uno de los parámetros principales que caracteriza el funcionamiento de un panel solar y puede extraerse a partir de la curva corriente-potencial o “curva  $i$  vs  $V$ ” (Figura 10). Esta última es la curva característica de un panel fotovoltaico que representa los valores de voltaje y corriente, medidos experimentalmente, de un típico panel fotovoltaico sometido a determinadas condiciones estándar (STC). La STC especifica una temperatura de 25 °C y una irradiancia de 1000 W/m<sup>2</sup> con una masa de aire espectral de 1,5 (AM 1,5). Esto corresponde a la irradiancia y espectro de la luz solar incidente en un día claro sobre una superficie solar inclinada con respecto al sol con un ángulo de 41,81° sobre la horizontal. Esta condición representa, aproximadamente, la posición del sol de mediodía en los equinoccios de primavera y otoño en los estados continentales de los EEUU con una superficie orientada directamente al sol [34].

Para obtener la curva  $i$  vs  $V$  se varía una resistencia externa desde cero a infinito con lo cual se pueden medir diversos valores de pares corriente - voltaje, que interpolándolos forman la curva característica. A partir de esta curva pueden determinarse también otros parámetros de interés que se describen a continuación.



---

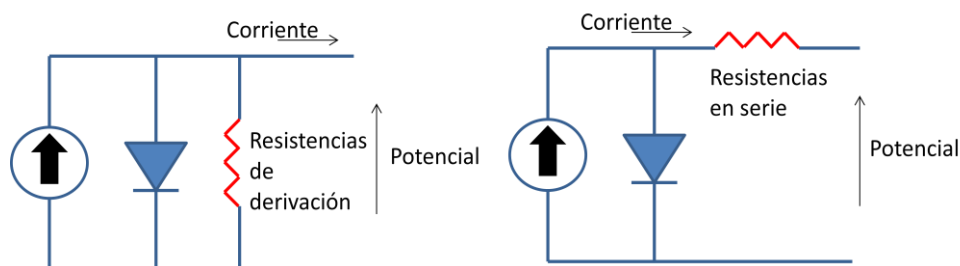
*Figura 10: Representación gráfica de una curva  $i$  vs  $V$  típica de una celda solar. En la curva se encuentran identificados el Potencial de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) Corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ) y el punto de máxima potencia ( $i_{mp}$ ,  $V_{mp}$ ). También se halla representado gráficamente el significado del FF o factor de llenado.*

---

El Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ , las siglas “oc” provienen de “open circuit” del inglés) corresponde al punto en que la curva corta al eje horizontal de voltaje cuando la celda solar fotovoltaica está iluminada pero el circuito eléctrico está totalmente abierto, es decir, que no puede circular una corriente eléctrica neta. Este parámetro depende del material con que está fabricada esa celda solar fotovoltaica o de la tecnología en el diseño de la celda. En el caso de las celdas solares comerciales de silicio, los voltajes que se obtienen son del orden de 0,50-0,60 V, con lo cual, por ejemplo para obtener 21 V de  $V_{oc}$  se necesita un panel que contenga 36 celdas en serie [2,35,36].



Otro parámetro de interés es la corriente de cortocircuito ó  $I_{sc}$  (las siglas “sc” provienen de “short circuit” del inglés). En este caso la celda solar fotovoltaica se ilumina y los dos contactos de la celda se conectan entre sí (corto circuito). La corriente neta que se genera en estas condiciones es lo que se denomina corriente de corto circuito o  $I_{sc}$ . Los valores de  $I_{sc}$  de una celda solar fotovoltaica de silicio comercial por ejemplo, alcanzan normalmente entre 28 a 35 mA/cm<sup>2</sup> [2]. También es importante el factor de llenado o “Fill Factor” (FF). Mientras mayor es el factor de llenado, la curva corriente potencial es más rectangular. Por lo general, los factores de llenado de las celdas de silicio comerciales son de alrededor de 0,8 [2]. Los factores que influyen en el FF son principalmente las resistencias eléctricas de los paneles solares (Figura 11). Por un lado, están las resistencias en serie, las cuales surgen por 3 causas principales: la resistencia al flujo de la corriente desde donde se generan los electrones a la base de la celda solar, la resistencia entre el contacto eléctrico y la celda y la resistencia de los cables conductores. Cuando aumentan estas resistencias, disminuye el factor de llenado. Por otro lado, las resistencias de derivación o “shunt resistance” generan caídas significativas en el factor de llenado. Estas resistencias surgen por defectos en la manufactura de las celdas solares que generan caminos alternativos para el paso de la corriente producida al iluminar la celda solar. Estas desviaciones de la corriente reducen tanto la cantidad de corriente útil producida por la celda solar como también del voltaje entregado [2].



*Figura 11: Representación de las resistencias en series y de desviación en celdas solares.*

Por otro lado, volviendo al concepto de eficiencia de una celda solar, cabe mencionar que pueden determinarse distintos tipos de eficiencia:

EFICIENCIA TOTAL: se define como el porcentaje de potencia lumínica incidente en la celda solar convertida en potencial eléctrico bajo determinada condición estándar de irradiación [2]. Puede calcularse a partir de la curva  $i$  vs  $V$ .

$$ec.1) \eta = \frac{P_{\max}}{\text{Potencia luz incidente}}$$

EFICIENCIA CUÁNTICA O IPCE: Es el cociente entre el número de transportadores de carga generados colectados en el contacto eléctrico respecto al número de fotones de una dada energía incidentes sobre la celda solar [2]. Por lo tanto, la eficiencia cuántica se define para cada energía de fotón o longitud de onda.

$$ec.2) \quad IPCE(\lambda) = \frac{ne^{-}}{n\text{fotonesinc}_{\lambda}}$$

en donde  $ne^{-}$  es el número de electrones fotogenerados, obtenidos a partir de la fotocorriente medida y  $n\text{fotonesinc}_{\lambda}$  es el número de fotones incidentes sobre el fotoánodo a una dada longitud de onda.

Estos tipos de eficiencia mencionados pueden a su vez subdividirse en:

EFICIENCIA EXTERNA: Incluye los efectos de pérdidas ópticas por refracción y/o reflexión de la luz.

EFICIENCIA INTERNA: Se puede determinar en el caso en el cual los fotones no son reflejados o transmitidos. Midiendo la reflexión y transmisión de luz por parte del dispositivo, la eficiencia externa puede ser corregida para de esa forma calcular la eficiencia interna.

En este sentido, la eficiencia interna depende en exclusividad de las propiedades fotoelectroquímicas intrínsecas de los componentes de la celda solar mientras que la eficiencia externa también depende del diseño en la celda solar [37].

### *1.4 Nociones básicas de la física de semiconductores*

Las celdas solares que se estudiaron en la presente tesis son, dentro de las celdas de 3° generación, las sensibilizadas con Qdots, las cuales son básicamente celdas de unión líquida, ya que, entre el fotoánodo y el contraelectrodo, se encuentra la solución electrolítica. Los conceptos físicos de las interfaces semiconductor/electrolito resultan importantes para comprender en más detalle la operación de este tipo de celdas solares [37–40].

Una de las propiedades claves de los semiconductores que los hacen útiles para la conversión de energía es la estructura de niveles energéticos electrónicos de los mismos. El modelo básico que se emplea para describir dicha estructura electrónica es la teoría de bandas de sólidos. Las bandas son conjuntos de niveles energéticos de los diferentes átomos que componen el sólido. Como ya se mencionó en la sección 1.1, la banda de energía de valencia de un semiconductor está compuesta por el conjunto de los últimos niveles de energía ocupados por electrones mientras que la banda de conducción por el conjunto de niveles de energía desocupados. Por ejemplo, en el caso del  $\text{TiO}_2$ , la banda de valencia posee un carácter similar a los orbitales 2p de los átomos de oxígeno mientras que la banda de conducción está compuesta por los orbitales d del titanio. Asociado a cada banda de energía se encuentra un ancho de banda, que es simplemente la dispersión en energía de una misma banda. En la sección 1.1 también fue introducido el concepto de “band gap” de energía ( $E_{\text{gap}}$ ), la cual es una región energética entre la banda de valencia y la de conducción en donde no existen niveles de energía (Figura 12). Mientras que la estructura de bandas determina la reactividad química de los semiconductores, la  $E_{\text{gap}}$  influye en todas sus propiedades optoelectrónicas. Principalmente, la  $E_{\text{gap}}$  es el valor de energía umbral asociado con el proceso de absorción de luz. Los fotones con energías menores a la  $E_{\text{gap}}$ , no son absorbidos a diferencia de lo que ocurre con los que poseen energías iguales o mayores a la  $E_{\text{gap}}$ , en cuyo caso se produce la promoción de electrones desde la banda de valencia a la de conducción. En el caso en el que la energía de los fotones sea mayor a la  $E_{\text{gap}}$ , la energía extra en general se disipa en forma de calor. Por otra parte, existe otro concepto relacionado con la capacidad de absorción de luz por parte de un semiconductor que es la profundidad de absorción. Para que el coeficiente de

absortividad de un dado semiconductor sea grande, es decir que su capacidad de absorción sea alta, la transición óptica de una banda a la otra debe estar permitida. Este es el caso de los semiconductores directos, en los cuales, debido al gran coeficiente de absorptividad, la luz es capaz de penetrar distancias muy chicas ( $1 \mu\text{m}$ ) antes de ser completamente absorbida. Es por ello, que no tiene sentido emplear materiales masivos de estos tipos de semiconductores y se busca consecuentemente conseguir la fabricación de dispositivos de capa delgada. En el caso de los semiconductores indirectos, la transición entre la banda de valencia y la de conducción está prohibida ópticamente, con lo cual los coeficientes de absorptividad son menores y para aprovechar la radiación, sin pérdidas por transmisión, es necesario emplear películas más gruesas de material.

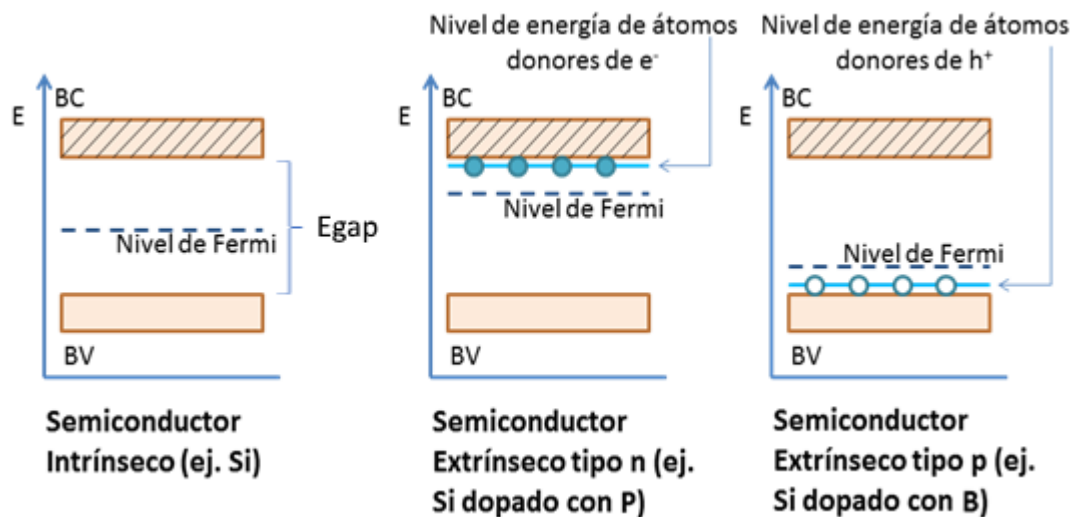
Otra propiedad importante de los semiconductores es la conductividad eléctrica. Para aumentar la misma, se realizan “dopajes” del semiconductor, que consisten en la inserción de átomos diferentes (impurezas) a la mayoría de los átomos constituyentes del semiconductor. Los semiconductores sin dopar se denominan semiconductores intrínsecos y los dopados son los extrínsecos. Dependiendo si los átomos dopantes tienen más o menos electrones en comparación con el elemento constituyente del semiconductor, pueden resultar semiconductores tipo n (impurezas o átomos dopantes donores de electrones) o tipo p (impurezas tomadoras de electrones). En este punto resulta necesario mencionar que los transportadores de carga pueden ser, además de los electrones, las vacancias electrónicas o huecos que quedan remanentes en la banda de valencia luego de la fotoexcitación de los electrones. También resulta importante destacar que los dos tipos de transportadores de carga contribuyen a la fotocorriente neta producida.

Para describir la conductividad de un semiconductor se necesita considerar la concentración de los 2 tipos de transportadores de carga en el sólido. En un semiconductor intrínseco la concentración de electrones ( $n_i$ ) y de huecos ( $p_i$ ) es la misma, mientras que en el caso de los semiconductores tipo n, hay mayor cantidad de electrones que de huecos y en los tipo p viceversa. La fórmula general para calcular la concentración de huecos y de electrones (ec. 3) se plantea como una suerte de

“balance” de carga y se denomina “ley de acción de masas” en la estadística de semiconductores.

$$ec.3) \quad n_i \times p_i = N_c N_v \times \exp\left(\frac{-E_{gap}}{kT}\right)$$

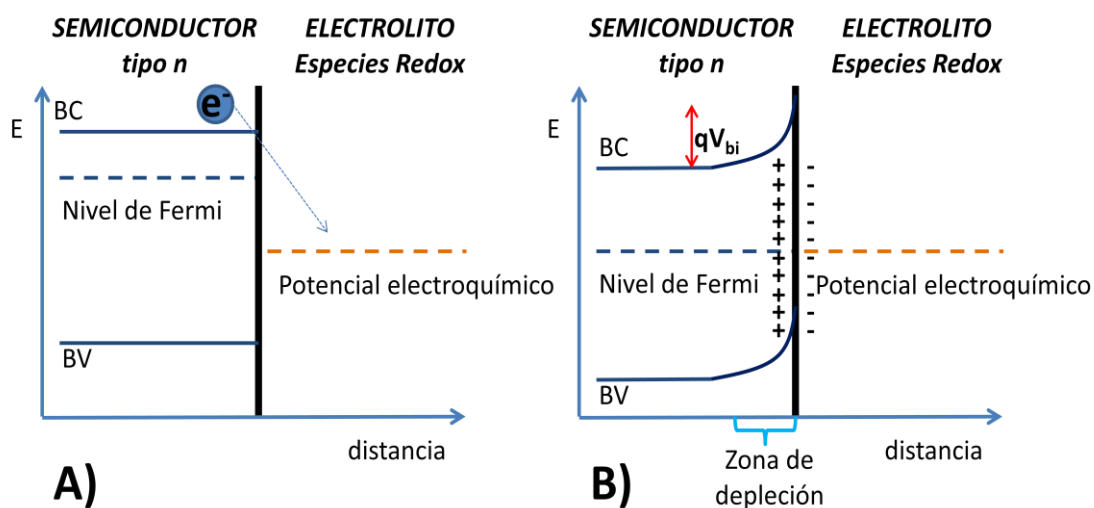
$N_c$  es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y  $N_v$  en la banda de valencia,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura de trabajo. En el caso de los semiconductores tipo n, la concentración de electrones puede igualarse directamente a la concentración de átomos dopantes. De igual forma, en el caso de semiconductores tipo p, la concentración de huecos se iguala a la concentración de átomos dopantes.



*Figura 12: Diagrama de bandas y niveles de energía de semiconductores intrínsecos y extrínsecos, tipo p y n.*

Otro concepto básico importante en la física de los semiconductores es el del nivel de energía de Fermi, el cual es un “pseudo” nivel energético en el que la probabilidad de encontrar un electrón es de  $\frac{1}{2}$  [41]. Físicamente, este nivel energético no existe porque se encontraría en el “band gap”, sin embargo, es un concepto útil, relacionado con la tendencia del semiconductor de transferir carga a otras fases. El hecho de dopar un semiconductor así como también el de aplicar un potencial externo,

implica cambiar la energía del nivel de Fermi del mismo. En la Figura 12 se muestra el esquema de bandas de un semiconductor intrínseco, en el cual el nivel de Fermi se encuentra en el medio del band gap mientras que en el caso de un semiconductor tipo n, este nivel se encuentra más cerca de la banda de conducción y en un tipo p de la banda de valencia.



*Figura 13: Proceso de redistribución de cargas cuando se ponen en contacto un semiconductor tipo n con un electrolito que contiene especies Redox. El esquema A) muestra los niveles energéticos de ambas fases antes de ponerse en contacto y el B) luego de llegar al equilibrio, en el cual el potencial del Fermi del semiconductor se alinea con el potencial electroquímico del electrolito, para lo cual se transfieren electrones desde el sólido a la solución.*

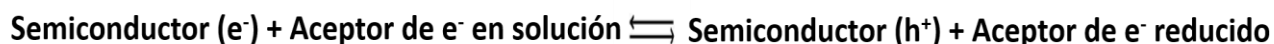
Durante el siguiente desarrollo acerca del comportamiento de corriente y potencial de una interfaz semiconductor masivo ideal/electrolito, con el propósito de entender físicamente las curvas  $i$  vs  $V$  y los parámetros típicos de las celdas solares que se presentaron en la sección 1.3, se tendrá en cuenta el modelo de interfaz de semiconductor masivo tipo n en contacto con una solución electrolítica que contiene especies capaces de experimentar reacciones de óxido/reducción. El nivel de Fermi es importante, como ya se mencionó, debido a que, dependiendo de la posición del mismo, se determina el sentido de la transferencia de carga que se da en una dada interfaz. Por ejemplo, en el caso de un semiconductor tipo n en contacto con una fase electrolítica, cuyo potencial electroquímico, que está dado por la ecuación de Nernst, se encuentra

por debajo del nivel de Fermi del sólido, cuando estas fases se ponen en contacto, habrá un flujo de electrones desde el semiconductor al electrolito. Como se muestra en la Figura 13, el equilibrio se alcanza cuando se alinean el potencial del nivel de Fermi con el potencial electroquímico de la solución. El nivel que se “mueve” en energía (baja) en el proceso de equilibración es el de Fermi, no el del lado del electrolito ya que la concentración de especies Redox en solución es mucho mayor respecto al número de electrones transferidos desde el sólido a la solución. Este flujo de carga de una fase a otra hasta llegar al equilibrio, genera una región de carga espacial positiva en el semiconductor (zona de depleción) y negativa del lado de la interfaz del electrolito. Este proceso puede compararse con el cargado de un capacitor, con lo cual, se produce espontáneamente un campo eléctrico dentro del semiconductor. Dicho campo eléctrico es fundamental a la hora de asistir a la separación espacial de cargas fotogeneradas, como se explicará más adelante y es máximo en la interfaz y va decreciendo hacia adentro del sólido. Como resultado directo de la diferencia inicial de potencial electroquímico entre la fase electrolito y el semiconductor, surge otro concepto importante, que es el de potencial  $V_{bi}$  (de las siglas en inglés “built in voltage”), que es el valor absoluto de la diferencia de potencial entre la interfaz y el centro del semiconductor. Este potencial supone una suerte de barrera energética para la transferencia de carga de un lado al otro de la interfaz.

A continuación, se explicará el comportamiento corriente-potencial para la interfaz semiconductor/líquido a oscuras y luego bajo iluminación.

#### COMPORTAMIENTO CORRIENTE VS POTENCIAL EN OSCURIDAD:

Los electrones fotogenerados ( $e^-$ ) en el semiconductor reducen la especie aceptora de electrones presente en el electrolito, dejando una vacancia de electrones o “huecos” ( $h^+$ ) en el semiconductor. Dicha vacancia puede ser reducida por la forma reducida de la especie aceptora de electrones presente en el electrolito. Dicho proceso se esquematiza en la siguiente ecuación de equilibrio:



Luego de equilibrarse las cargas al ponerse en contacto el semiconductor con la solución, la velocidad de transferencia de electrones de un lado al otro en la interfaz es igual en ambos sentidos. Por otra parte, en condiciones de no equilibrio (cuando se aplica un cierto potencial, por ejemplo), puede comenzar a fluir una cierta corriente neta. La manera más simple de explicar la transferencia de carga interfacial es empleando ecuaciones cinéticas como las ecs. 4 y 5. La ecuación 4 se refiere a la velocidad de transferencia electrónica desde el semiconductor (SC) a la solución y la ecuación 5 a la velocidad de transferencia de carga desde la solución al SC.

*ec.4) velocidad de transferencia electrónica desde el SC a la solución*

$$= k_{et} \times n_{\text{supsc}} \times [A]_{\text{supsol}}$$

*ec.5) velocidad de transferencia electrónica desde la solución al SC*

$$= k_{et}^{-1} \times [A^{-}]_{\text{supsol}}$$

En estas ecuaciones,  $k_{et}$  es la constante de velocidad de transferencia de electrones desde el semiconductor a la solución,  $k_{et}^{-1}$  es la constante de velocidad de transferencia de electrones desde la solución al semiconductor,  $n_{\text{supsc}}$  es la concentración superficial de electrones en el semiconductor,  $[A]_{\text{supsol}}$  es la concentración superficial de las especiesceptoras de electrones de la solución y  $[A^{-}]_{\text{supsol}}$  es la concentración superficial de las especiesceptoras de electrones de la solución que ya aceptaron electrones del sólido (especie A reducida).

En el equilibrio entonces ocurre que:

$$ec.6) \quad k_{et}^{-1} \times [A^{-}]_{\text{supsol}} = k_{et} \times n0_{\text{supsc}} \times [A]_{\text{supsol}}$$

siendo  $n0_{\text{supsc}}$  la concentración de electrones en la superficie del sólido en el equilibrio.

La corriente neta que circula fuera del equilibrio es proporcional al cambio en la concentración de electrones en el tiempo con lo cual se plantean las ecuaciones 7 y 8.



Debe considerarse que la corriente neta puede ser negativa o positiva, lo cual se define por el sentido de la circulación de los electrones (desde el semiconductor al electrolito o viceversa).

$$\begin{aligned}
 ec.7) \quad -\frac{dn}{dt} &= k_{et} \times n_{supsc} \times [A]_{supsol} - k_{et}^{-1} \times [A^-]_{supsol} \\
 &= k_{et} \times n_{supsc} \times [A]_{supsol} - k_{et} \times n0_{supsc} \times [A]_{supsol} \\
 &= k_{et} \times [A]_{supsol} \times (n_{supsc} - n0_{supsc})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 ec.8) \quad i_{neta} &= -q_{e^-} \times \text{área} \times -\frac{dn}{dt} \\
 &= k_{et} \times [A]_{supsol} \times (n_{supsc} - n0_{supsc})
 \end{aligned}$$

En base a ec.8, la corriente es negativa cuando ocurre una reducción en el semiconductor debido a que  $n_{supsc} > n0_{supsc}$  y los electrones tienden a transferirse desde el sólido a la solución. Por el contrario, cuando  $n_{supsc} < n0_{supsc}$  los electrones tienden a transferirse desde el electrolito al semiconductor generando una corriente neta positiva.

La distribución de la concentración de electrones superficial depende con el potencial aplicado a través de las siguientes ecuaciones de tipo Boltzmann:

$$ec.9) \quad n0_{supsc} = n_{bulk} \times \exp\left(\frac{qV_{bi}}{kT}\right)$$

$$ec.10) \quad n_{supsc} = n_{bulk} \times \exp\left(\frac{q(V_{bi} + V)}{kT}\right)$$

en donde V es el potencial aplicado. Por lo tanto, haciendo uso de las ecuaciones anteriores se llega a la expresión de la corriente neta dada por la ec. 11.

$$\begin{aligned}
 ec.11) \quad i_{neta} &= -k_{et} \times [A]_{sup.sol} \times n0_{sup.sc} \times \left[ \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \\
 &= I_0 \times \left[ \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]
 \end{aligned}$$

El término  $I_0$  se denomina corriente de intercambio y corresponde al valor de la corriente presente en el equilibrio. Esta ecuación predice que el comportamiento de la corriente es exponencialmente dependiente con el potencial, cuando los potenciales aplicados son menores a 0 V mientras que cuando se aplican  $V > 0$ , la corriente se vuelve independiente del potencial y de signo opuesto. Entonces, la corriente neta es el resultado de la diferencia entre las velocidades de transferencia de carga interfacial en régimen “forward” es decir la transferencia de carga desde el semiconductor al electrolito y en régimen “reverse”, desde el electrolito al semiconductor (Figura 14). En otras palabras, para potenciales aplicados en los cuales se genera una disminución de la concentración superficial de electrones en el semiconductor respecto a la concentración en equilibrio, lo cual se logra aplicando  $V > 0$ , el semiconductor tenderá a tomar electrones desde el electrolito, por lo que el régimen que predomina es el “reverse”. En base a como se planteó la ecuación de velocidad en este caso (ec. 5), la misma depende solo de la concentración de especies aceptoras en la solución que se encuentran reducidas y esta concentración no cambia a menos que se transfieran electrones desde el semiconductor, lo cual bajo este régimen no ocurre. Es por ello por lo que la corriente es independiente del potencial aplicado bajo el régimen “reverse”.

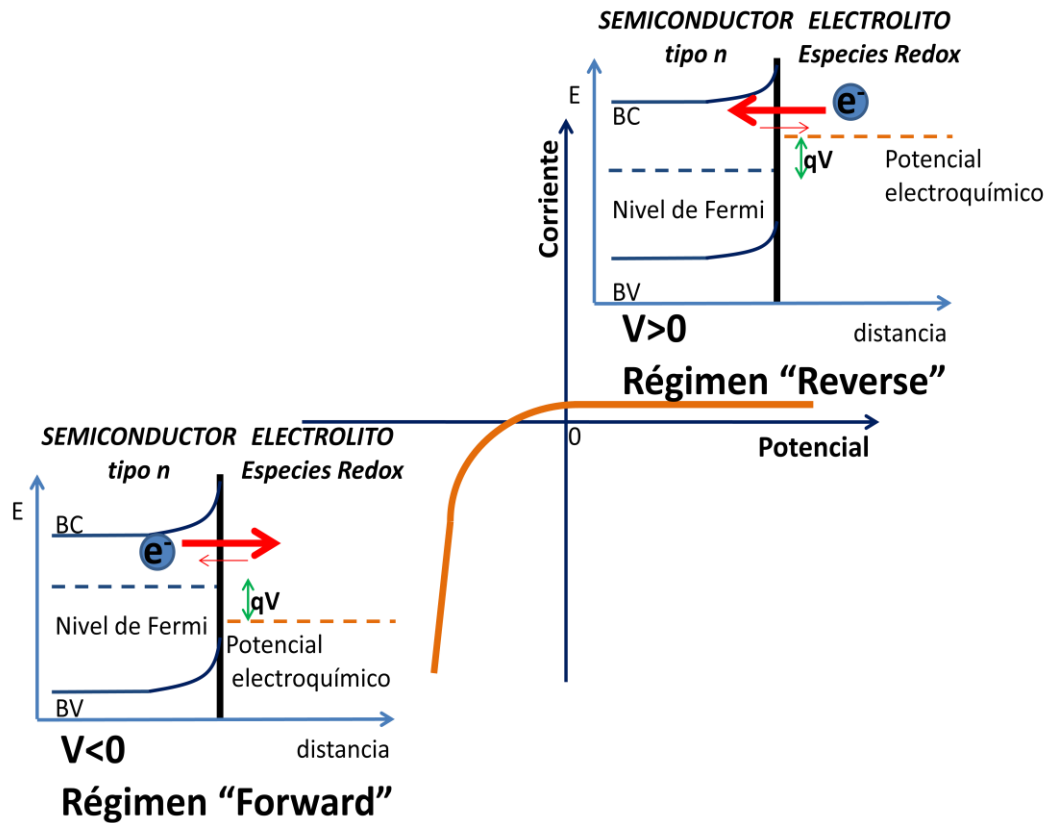


Figura 14: Curva  $i$  vs  $V$  a oscuras de un semiconductor tipo n en contacto con electrolito. Se muestran también esquematizados los procesos de transferencia de electrones que son favorecidos tanto bajo el régimen "Forward" como el "Reverse".

Por otra parte, para potenciales aplicados que generan un aumento en la concentración superficial de electrones respecto al equilibrio, lo cual se logra aplicando  $V < 0$ , los electrones tienden a transferirse desde el semiconductor al electrolito y el régimen que predomina es el "forward". Como puede observarse en base a la ec. 10, para  $V < 0$  aplicados, la concentración superficial de electrones en el semiconductor aumenta exponencialmente con el aumento del potencial lo que produce un aumento exponencial en la velocidad de transferencia de carga desde el semiconductor al electrolito (ec. 4), sin afectar la velocidad de la reacción opuesta (ec. 5). Por lo tanto, la corriente neta bajo el régimen "forward" tiende a aumentar exponencialmente con el potencial aplicado.

La ecuación 11 es la ecuación típica del diodo, en el cual la corriente puede fluir predominantemente en una dirección bajo un potencial aplicado, es decir que se produce la “rectificación” de la corriente.

COMPORTAMIENTO CORRIENTE VS POTENCIAL BAJO ILUMINACIÓN:

A continuación, se incorporarán los efectos de la iluminación sobre el comportamiento corriente-potencial de la interfaz semiconductor/electrolito anteriormente explicado para la interfaz a oscuras. En primer lugar, resulta conveniente dividir la corriente en dos componentes separados, el componente que se origina de los transportadores mayoritarios (en este caso, como se está tratando con el ejemplo de un semiconductor tipo n, son los electrones) y el otro de los transportadores minoritarios (huecos).

$$ec.12) \quad i_{neta} = i_{electrones} + i_{huecos}$$

La absorción de fotones genera el aumento en la cantidad de ambos tipos de transportadores de carga, sin embargo, cabe destacar que el cambio en la concentración de electrones por iluminación es muy pequeño en comparación con la concentración presente de electrones debido a los átomos dopantes donores con lo cual la iluminación no perturba significativamente el comportamiento de los transportadores de carga mayoritarios en el semiconductor. Debido a esta suposición, la ecuación de velocidad que gobierna el flujo de electrones se mantiene inalterada con lo cual los electrones exhiben un comportamiento como el descrito por la ecuación del diodo, sin importar si el semiconductor está o no iluminado.

Por otra parte, la situación de los transportadores minoritarios bajo iluminación es diferente a la de los electrones ya que la iluminación genera un cambio sustancial en la concentración de huecos. Como se mencionó anteriormente, el campo eléctrico que se genera durante el proceso de equilibrado cuando se sumerge el semiconductor en el electrolito, facilita que el flujo de los electrones fotogenerados sea en dirección al semiconductor mientras que los huecos son conducidos a la interfaz semiconductor/electrolito. Para la mayoría de los semiconductores ocurre que este

campo es tan fuerte que esencialmente se produce la separación espacial efectiva de todos los huecos generados y los electrones. Haciendo uso de esta aproximación, la fotocorriente ( $I_{ph}$ ) debida a los transportadores minoritarios es igual al producto del flujo de fotones absorbido por el semiconductor y la carga del electrón.

Resumiendo, bajo iluminación, la corriente neta es la suma de la corriente producida por los electrones, la cual obedece a la ecuación típica del diodo y la corriente producida por los huecos (de signo opuesto a la anterior) que está relacionada con la intensidad de luz absorbida y la curva  $i$  vs  $V$  bajo iluminación presenta la misma forma que la curva  $i$  vs  $V$  a oscuras, pero con un valor constante de  $i_{neta}$  sumado, igual al valor de  $I_{ph}$  (Ec. 13) como se observa en la Figura 15.

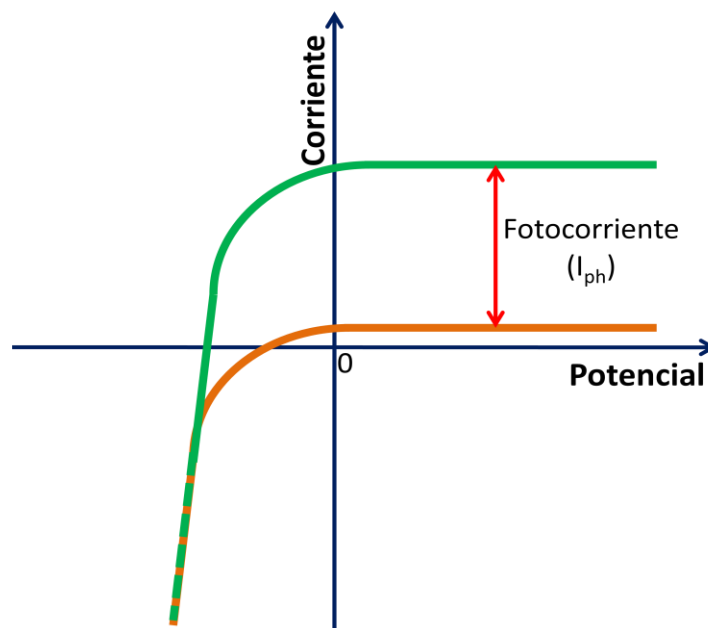


Figura 15: Curvas  $i$  vs  $V$  en oscuridad (naranja) y bajo iluminación (verde) de un semiconductor tipo  $n$  inmerso en solución electrolítica.

$$ec.13) \quad i_{neta} = I_{ph} - I_0 \times \left[ \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

Como se mencionó en la sección anterior, los parámetros importantes que se extraen a partir de la curva  $i$  vs  $V$  son el potencial de circuito abierto  $V_{oc}$  y la corriente de cortocircuito  $I_{sc}$ . En primer lugar, sabiendo que el  $V_{oc}$  es el potencial desarrollado cuando la  $i_{neta} = 0$  con lo cual:

$$ec.14) \quad V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_o}\right)$$

La ec. 14 indica que  $V_{oc}$  aumenta exponencialmente con la intensidad de luz ya que  $I_{ph}$  es proporcional a la misma. Por otra parte, el  $V_{oc}$  aumenta exponencialmente con la disminución de  $I_o$ . Esta última representa una medida de la tendencia del sistema a retornar a equilibrio.

Por otra parte, la  $I_{sc}$  es la corriente que se produce cuando  $V=0$ , con lo cual, bajo iluminación, la  $I_{sc}=I_{ph}$ . La  $I_{ph}$  está influenciada por diversos factores, en especial por el grado de absorción de la luz incidente como se mencionó anteriormente.

### 1.5 Bibliografía del Capítulo 1

- [1] T.J. (Carbon D. information analysis center) Blasing, Recent Greenhouse Gas Concentrations, (2016). doi:10.3334/CDIAC/atg.032.
- [2] Photovoltaic Education Network, (n.d.). <http://pveducation.org/>.
- [3] H. Rodhe, A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect, *Science* (80- ). 248 (1990) 1217.
- [4] R.A. Kerr, Scientists See Greenhouse, Semiofficially, *Science* (80- ). 269 (1995) 1667.
- [5] Solar cells - The three generation, (2017). <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html>.
- [6] Solar Facts and Advice, (2013). <http://www.solar-facts-and-advice.com/solar-cells.html>.
- [7] S. Kasap, pn Junction Devices and Light Emitting Diodes, *Junction Devices*. 7 (2001) 34.
- [8] S. Rühle, Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells, *Sol. Energy*. 130 (2016) 139–147. doi:10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [9] M.C. Beard, Multiple Exciton Generation in Quantum Dots, *J. Phys. Chem. Lett.* 2

- (2011) 1282–1288. doi:10.1021/jz200166y.
- [10] P. V Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 18737–18753. doi:10.1021/jp806791s.
- [11] CREEBA, La crisis energética argentina, 2006.
- [12] Red Solarimétrica Argentina: Atlas Solar, (n.d.).  
[http://www.gersol.unlu.edu.ar/Atlas\\_Solar/mapas-rad-solar.html](http://www.gersol.unlu.edu.ar/Atlas_Solar/mapas-rad-solar.html).
- [13] L. Saravia, La energía solar en la Argentina, *Petrotecnia.* 6 (2007).
- [14] ENARSA - Energía Argentina Sociedad Anónima, (n.d.).  
<http://www.enarsa.com.ar/index.php/es/energiasrenovables/387-energia-solar>.
- [15] PERMER, (2017).  
<https://permer.se.gob.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=1571>.
- [16] YPF, Energías de mi país - educar, (2015).  
<http://energiasdemipais.educ.ar/mapa/#tab-solar>.
- [17] 360 Energy - Parque solar Cañada Honda, (2017). <http://www.360energy.com.ar/>.
- [18] Parque solar fotovoltaico Terrazas del Portezuelo, (2014).  
<http://agenciasanluis.com/notas/2014/10/21/caracteristicas-del-parque-solar-fotovoltaico/>.
- [19] Parque solar fotovoltaico Ullúm, (2012). <http://solarproargentina.com/planta-solar-fotovoltaica-de-ullum-san-juan/>.
- [20] Amplían la planta solar de Ullum, la primera que tuvo la provincia, (2017).  
<https://www.diariodecuyo.com.ar/economia/Amplian-la-planta-solar-de-Ullum-la-primer-a-que-tuvo-la-provincia-20170710-0133.html>.
- [21] ESAD - Parque solar Villa Unión, (2014). <http://energiasolaraldia.com/la-rioja-tendra-tres-parques-solares-de-30-mw-en-total/>.
- [22] EPEC-Potencia instalada centrales hidroeléctricas Prov. Córdoba, (n.d.).  
[https://www.epec.com.ar/generacion\\_centrales\\_h.html](https://www.epec.com.ar/generacion_centrales_h.html).
- [23] Energy Post - China's renewable energy revolution on its long march, (n.d.).  
<http://energypost.eu/chinas-renewable-energy-revolution-continues-long-march/>.
- [24] Strom Report - Photovoltaic in Germany, (2017). <https://1-stromvergleich.com/strom-report/photovoltaik/>.
- [25] Ley 27191, (2017). [portalweb.cammesa.com/Documentos/compartidos/Noticias/Ley N° 27191-2015.pdf](http://portalweb.cammesa.com/Documentos/compartidos/Noticias/Ley_Nº_27191-2015.pdf).
- [26] [Www.cronista.com](http://www.cronista.com), Regulan el funcionamiento del Mercado a Término de las Energías Renovables, (2017). <http://energiasolaraldia.com/regulan-el->

- funcionamiento-del-mercado-a-termino-de-las-energias-renovables/.
- [27] Programa RenovAr, (n.d.).  
[http://www.energia.gob.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/informacion\\_del\\_mercado/mercado\\_electrico/plan\\_renovar/RenvoAr\\_Ronda\\_1-PBC\\_con\\_Anexos\\_\(vf25-07-16\).pdf](http://www.energia.gob.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/informacion_del_mercado/mercado_electrico/plan_renovar/RenvoAr_Ronda_1-PBC_con_Anexos_(vf25-07-16).pdf).
- [28] El futuro solar Argentina- Generación distribuida, (2017).  
<http://elfuturosolar.com/news-source-spanish/2017/2/22/generacin-distribuida-el-siguiente-paso-para-impulsar-las-energias-renovables-en-argentina>.
- [29] El futuro solar Argentina- Argentina makes good on its solar promise but clouds linger, (2016). <http://elfuturosolar.com/news-source/2016/10/25/argentina-makes-good-on-its-solar-promise-but-clouds-linger>.
- [30] El futuro solar Argentina -Salta province claims its place on argentinas solar map, (n.d.). <http://elfuturosolar.com/news-source/2017/2/7/salta-province-claims-its-place-on-argentinas-solar-map>.
- [31] [Www.pv-magazine-latam.com](http://www.pv-magazine-latam.com), La licitación renovable Ronda 2 en Argentina tendrá cupo para la energía solar, (2017). <http://energiasolaraldia.com/la-licitacion-renovable-ronda-2-en-argentina-tendra-cupo-para-la-energia-solar/>.
- [32] ASADES, (2017). <http://www.asades.org.ar/>.
- [33] Small solar electric devices, (2017). <https://energy.gov/energysaver/small-solar-electric-systems>.
- [34] Standard test conditions STC: definition and problems, (2011).  
<http://sinovoltaics.com/learning-center/quality/standard-test-conditions-stc-definition-and-problems/>.
- [35] altE Store - Solar panels and voltages, (2016).  
<https://www.altestore.com/howto/solar-panels-pv-and-voltages-a98/>.
- [36] Paneles o módulos fotovoltaicos, (2017).  
<http://edii.uclm.es/~arodenas/Solar/componentes.htm>.
- [37] M.X. Tan, P.E. Laibnis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton, N.S. Lewis, Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry, Vol 41, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1994. doi:10.1002/9780470166420.
- [38] P.D.R. Memming, Semiconductor Electrochemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001. doi:10.1002/9783527613069.
- [39] A.K. Vijh, Electrochemistry of metals and semiconductors: the application of solid state science to electrochemical phenomena, Marcel Dekker INC, New York, 1973.
- [40] T. Soga, ed., Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion, Elsevier, Amsterdam, 2006. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444528445>.
- [41] C.C. Hu, Modern Semiconductor Devices for integrated Circuits, 2009.



Capítulo 1: *Energía solar y dispositivos fotovoltaicos*

- [42] Photovoltaic cells - Berkeley Lab, (n.d.).  
<http://carboncycle2.lbl.gov/research/focus-areas/photovoltaic-solar-cells>.
- [43] How solar cells work, (2013).  
<http://science.howstuffworks.com/environmental/energy/solar-cell8.htm>.
- [44] NREL, (2017). <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
- [45] G. Hernandez, Energía solar en Argentina, (n.d.).  
<http://gustato.com/Energia/solar06.html>.
- [46] Energías sustentables - Energía solar en la Argentina, (2016).  
<http://www.energiasustentables.com.ar/energia-solar-en/argentina-en.html>.



## CAPITULO 2

### Celdas solares sensibilizadas con Qdots

En este capítulo se introducen conceptos fundamentales de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos o “QDSSC” (Quantum Dots Sensitized Solar Cells). Se explican las partes constituyentes de las celdas solares, su modo de operación y el mecanismo detrás de la cinética en la generación de la fotocorriente con sus ecuaciones. Se enumeran y explican brevemente las diferentes técnicas de caracterización de este tipo de celdas solares.

#### 2.1 Celdas Solares Sensibilizadas con Puntos Cuánticos “QDSSC” (Quantum Dot Sensitized Solar Cells).

Las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos [1–12] son una variación de las celdas solares de Grätzel o celdas solares sensibilizadas con colorantes o “dyes” [13–15].

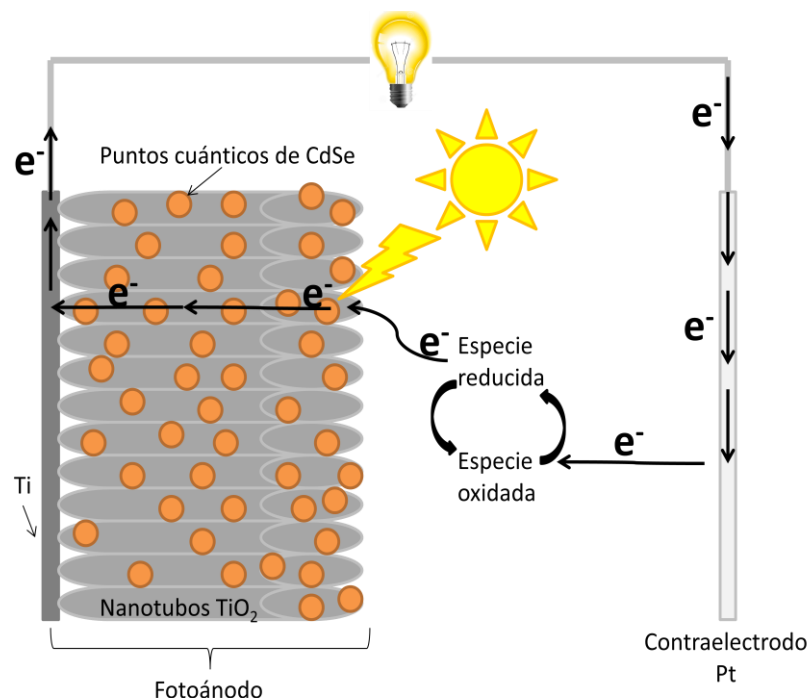


Figura 1: Esquema de una celda solar de tipo QDSSC.

Básicamente este tipo de celdas solares constan de un fotoánodo que constituye la parte de la celda solar que capta la luz solar y es en donde se produce la excitación y extracción de los electrones, un cátodo y entre medio de los mismos, electrolito líquido con una cupla REDOX, es decir una especie oxidada capaz de captar electrones y otra reducida capaz de donar electrones (Figura 1). También este tipo de celdas solares son conocidas como celdas de unión líquida debido justamente a la presencia del electrolito líquido.

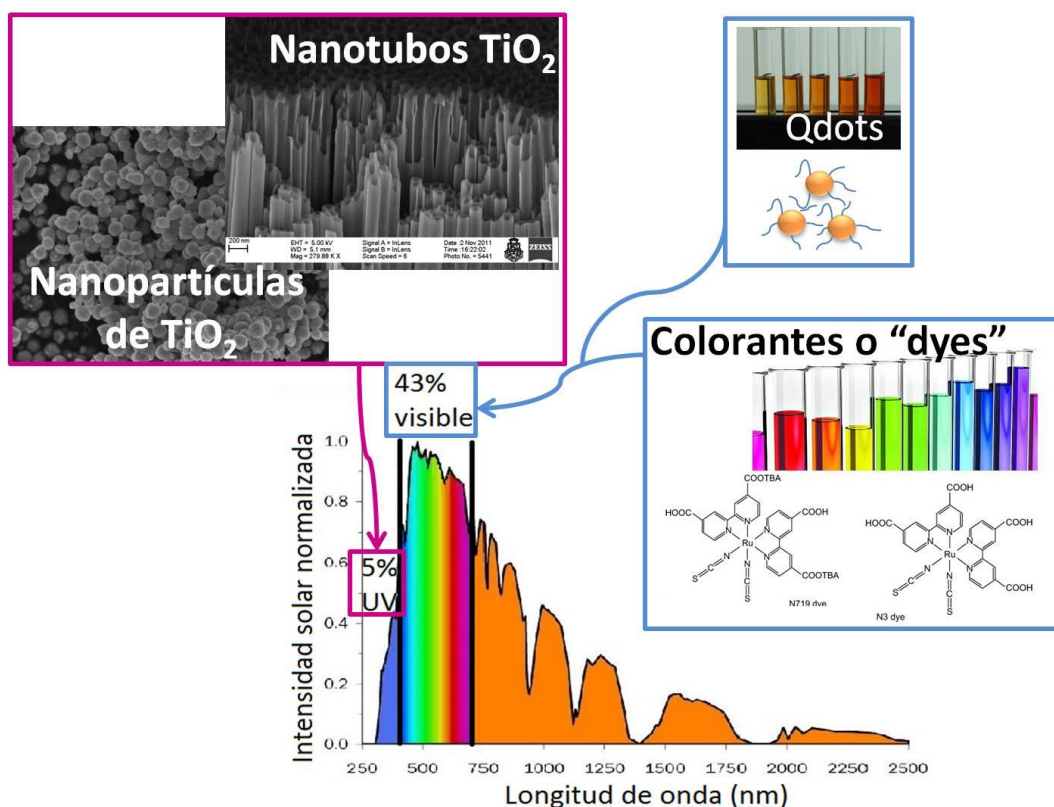


Figura 2: Espectro de irradiación solar sobre la superficie de la Tierra. Se indica en la Figura que porción de dicho espectro es aprovechado por cada una de las partes que componen las celdas solares de tipo QDSSC y DSSC.

A principios de 1990, Michael Grätzel introdujo, junto con la utilización de colorantes como especies absorbentes de la radiación solar, el uso de películas de óxidos semiconductores nanoestructuradas como alternativa a las películas de óxido densas tradicionalmente empleadas para dispositivos fotovoltaicos. En especial, las celdas de Grätzel más estudiadas están constituidas por películas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

interconectadas. El hecho de emplear películas nanoestructuradas, produjo un aumento muy importante en la eficiencia de este tipo de celdas solares, presentándolas como dispositivos promisorios, con eficiencias potenciales que les permitiría llegar a competir con las celdas solares convencionales. La película nanoestructurada posee un área efectiva mucho mayor al área geométrica lo cual se traduce en una mayor superficie capaz de inmovilizar las especies encargadas de absorber la radiación solar y generar energía eléctrica y mayor eficiencia en la colección de la energía lumínica. Además, al ser películas altamente porosas, el electrolito puede penetrar en los poros constituyéndose una mayor superficie de contacto entre el electrolito y el colorante favoreciendo un mayor intercambio y movilidad de cargas eléctricas en el interior de las películas [16].

El objeto de estudio del presente trabajo de tesis es el fotoánodo del tipo de celdas solares sensibilizadas con Qdots. Los fotoánodos están constituidos por una película de óxido semiconductor nanoestructurado en forma de nanopartículas interconectadas o nanoestructuras como nanotubos, nanovarillas entre otras, que tiene una  $E_{gap}$  alta, en el rango del UV como por ejemplo  $TiO_2$  y  $ZnO$  (Tabla 1). Este óxido nanoestructurado además de absorber fotones en ese rango de energía, provee un área superficial grande para soportar las sustancias encargadas de absorber la porción visible del espectro de irradiancia solar que llega a la superficie terrestre. En el caso de las celdas de Grätzel, estas sustancias son diferentes tipos de colorantes orgánicos y en el caso de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos son los puntos cuánticos o Qdots (Figura 2). Los Qdots son nanopartículas muy pequeñas (de 2 a 5 nm de diámetro) de semiconductores como  $CdSe$ ,  $CdTe$ ,  $InP$ ,  $CdS$ ,  $PbS$ ,  $PbSe$  entre otros cuyas propiedades ópticas y electrónicas pueden ser sintonizadas variando sus tamaños, formas y composición [9,17]. Solamente variando el tamaño de un determinado tipo de Qdot, se pueden obtener partículas con energías del band gap de diversos valores con lo cual se puede aprovechar un amplio rango del espectro de irradiación solar para la generación de electrones si se emplean Qdots de diversos tamaños en su construcción.

MATERIAL (MASIVO)	Egap A 300 K (eV)
Si	1,11
Ge	0,66
ZnO	3,2
TiO <sub>2</sub> anatasa	3,2
TiO <sub>2</sub> rutilo	3
CdSe	1,74
CdTe	1,44
InP	1,27
GaAs	1,43
MoS <sub>2</sub>	1,2

---

*Tabla 1: Valores de Egap de diferentes materiales semiconductores masivos.*

---

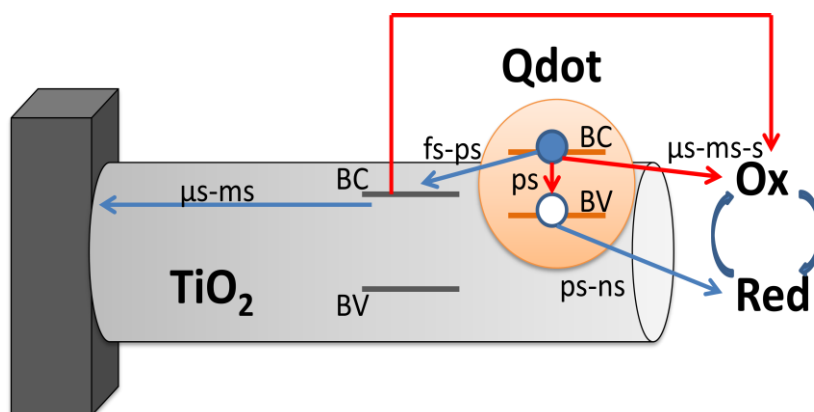
Un aspecto singular en cuanto al empleo de Qdots en las celdas solares es que el confinamiento cuántico de los excitones (pares electrón-hueco), que se generan cuando los Qdots absorben fotones con energías iguales o mayores a las Egap, causan que estas partículas tengan propiedades únicas, lo cual podría potencialmente ampliar la eficiencia de conversión de la luz en energía eléctrica de las celdas solares.

Entonces, se introduce en este punto el concepto de sensibilización óptica, que es justamente lo que llevamos a cabo cuando modificamos el óxido semiconductor nanoestructurado con los colorantes o los Qdots. Como ya se mencionó, los óxidos semiconductores nanoestructurados empleados en este tipo de celdas solares, poseen una energía de band gap en el rango del UV, con lo cual solamente serían capaces de generar electrones si absorben fotones con esas energías. Sensibilizar ópticamente un material implica ampliar su rango de absorción de radiación. Los Qdots poseen energías de band gap menores, en el rango visible del espectro de irradiación solar, con lo cual, cuando se modifican los óxidos semiconductores nanoestructurados con los Qdots, el material híbrido resultante es capaz de absorber fotones y generar electrones con un rango más amplio de radiación solar.

En el caso particular de esta tesis, se utilizó una membrana de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor base el cual se modificó con Qdots de CdSe. Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se obtienen mediante el anodizado electroquímico de una placa de titanio [18–24] (Capítulo 4) y puntos cuánticos de CdSe por el método de inyección en caliente [25–27] (Capítulo 5). Cabe destacar que la forma en la cual los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  son sensibilizados ópticamente o modificados con los Qdots es determinante en la eficiencia alcanzada por los fotoánodos. La metodología más promisoría en cuanto a que se mantendrían las propiedades de los Qdots sintetizados y considerando su simpleza es el método de “Adsorción directa” [9,28]. La adsorción directa consiste en la inmersión de la membrana de nanotubos en dispersiones coloidales de Qdots previamente sintetizados. Este es el método que se empleó en este trabajo y se estudiaron además algunas de las variables que influyen en este proceso (Capítulo 6).

## 2.2 Cinética de generación de fotocorriente en QDSSC.

El modo de funcionamiento u operación del fotoánodo en este tipo de celdas solares se esquematiza en la Figura 3.



*Figura 3: Representación de un Qdot adsorbido sobre  $\text{TiO}_2$  y las escalas de tiempo aproximadas para los procesos de transferencia de electrones inducidos por la luz.*

Este mecanismo comprende en una primera etapa la fotoexcitación o excitación electrónica debida a la absorción de fotones incidentes por parte de los Qdots, lo cual lleva a la generación de los transportadores de carga, que son los electrones promovidos a la banda de conducción y los huecos o vacancias electrónicas remanentes en la banda

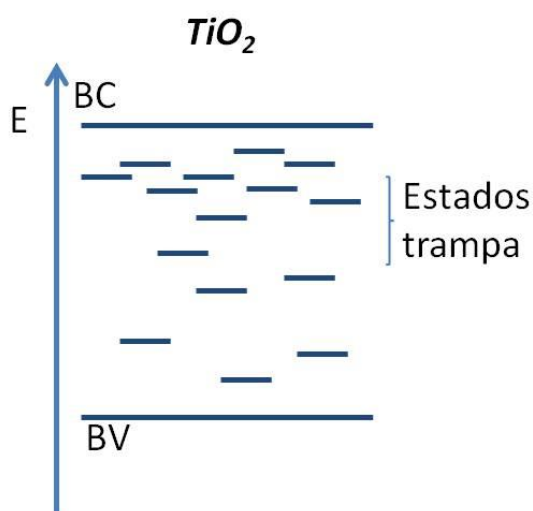
de valencia. Si hay una correcta alineación de bandas entre los Qdots y el óxido semiconductor nanoestructurado sobre el cual están soportados los mismos, los electrones fotogenerados son inyectados en la banda de conducción del óxido y transportados por difusión a través de la membrana nanoestructurada hasta llegar al contacto eléctrico. La fuerza impulsora para la difusión electrónica a lo largo de la membrana es el gradiente en la distribución de electrones desde donde son generados hasta el contacto eléctrico [29–31]. Finalmente, los electrones son extraídos a un circuito externo, en donde su energía puede ser empleada para alimentar cualquier dispositivo eléctrico. Luego, los electrones, con menor energía, retornan a través del cátodo para reducir la forma oxidada de la cupla Redox (capturador electrónico) disuelto en el electrolito. Por otro lado, los huecos son reducidos por la forma reducida de la cupla Redox (donor electrónico) presente en el electrolito que rodea al fotoánodo. De esta forma se cierra el circuito.

La posición relativa de las bandas de conducción y de valencia del óxido semiconductor y de los Qdots es fundamental para esta etapa de separación espacial de cargas [17,32,33], ya que de otro modo, los electrones volverían a decaer a la banda de valencia, recombinando con los huecos remanentes mediante el proceso denominado “recombinación interna” con lo cual se perdería eficiencia. Para que se produzca entonces la inyección de electrones desde la banda de conducción de los Qdots a la del óxido nanoestructurado, la banda de conducción de los Qdots debe estar a una energía mayor respecto a la del óxido. En el caso de las vacancias o huecos, para que sean reducidos por la especie reducida en solución, el potencial electroquímico de la solución electrolítica dado por las concentraciones de las especies que conforman la cupla Redox, debe estar por encima de la banda de valencia de los Qdots. Sin embargo, existen otros caminos que pueden seguir los electrones fotogenerados que son caminos de reacción indeseados porque generan la pérdida de estos electrones. Estos caminos son conocidos como “Reacciones de recombinación” [34–36]. Ya se mencionó, la reacción de recombinación interna, que se produce generalmente cuando los huecos o vacancias electrónicas no son reducidos rápidamente o cuando la inyección electrónica al óxido nanoestructurado es muy lenta. Otra forma de recombinación puede darse entre los electrones fotogenerados desde la banda de conducción de los Qdots o del óxido



nanoestructurado con alguna especie oxidada presente en el electrolito ya que los electrones fotogenerados son especies altamente reactivas.

Es importante mencionar que la separación espacial de los transportadores de carga fotogenerados en la interfaz semiconductor nanocrystalino – electrolito no depende de un campo eléctrico presente como es el caso de los semiconductores masivos, explicado en el capítulo anterior, en los cuales se genera una diferencia de potencial y un campo eléctrico concomitante, sino que depende de la cinética de los procesos mencionados que tienen lugar durante la generación de la fotocorriente [37,38] . Por lo tanto, para construir fotoánodos eficientes es necesario optimizar todos los procesos de transferencia y transporte de carga mencionados.



---

*Figura 4: Esquema energético de bandas, incluyendo estados superficiales/ estados trampa de una película de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado.*

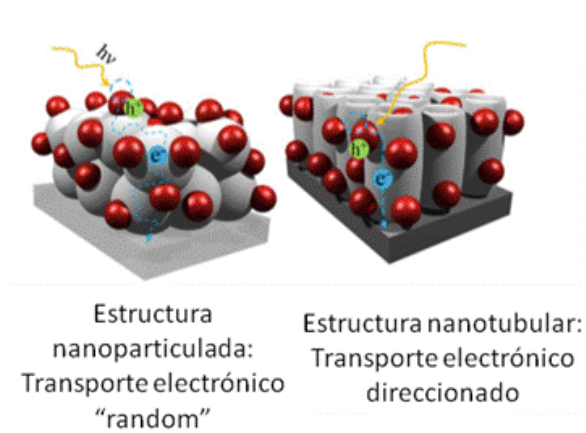
---

En los párrafos anteriores se llevó a cabo una explicación descriptiva del proceso de generación de fotocorriente el cual puede cuantificarse mediante modelos que permiten simular el proceso de generación de fotocorriente. Para ello, en primer lugar, resulta importante introducir las características que poseen los electrodos semiconductores nanoestructurados que los diferencian de los electrodos semiconductores masivos. Al poseer una relación superficie volumen alta, justamente por ser nanoestructurados, los mismos poseen gran cantidad de estados superficiales.

Los estados superficiales son estados energéticos que pueden ser ocupados por electrones y los mismos surgen de la terminación abrupta de la red cristalina en un sólido, es decir, cuando se trunca la red cristalina y quedan “dangling bonds” o enlaces no satisfechos entre los átomos que componen la red. También, los estados superficiales y estados “trampa” en general, surgen como consecuencia de defectos o imperfecciones en la red cristalina a nivel superficial o interno. Dichos estados tienen energías que se encuentran en  $E_{gap}$  [39–41] (Figura 4).

Por otra parte, la capa eléctrica de Helmholtz, que se genera por las cargas acumuladas en la superficie del electrodo y los iones adsorbidos o en contacto con dicha superficie se extendería sobre la totalidad de la superficie ocupada por la película nanoporosa ya que el electrolito es capaz de interpenetrar en esta capa. Como consecuencia de los aspectos mencionados, los conceptos y modelos relacionados con la región de carga espacial, doblamiento de bandas y potencial de banda plana, no son aplicables cuantitativamente para semiconductores nanoestructurados aunque se pueden utilizar los aspectos conceptuales derivados de semiconductores masivos y monocristalinos para entender el transporte electrónico en semiconductores nanoestructurados [37]. Por lo tanto, por un lado, no es posible determinar la posición energética de las bandas de energía a partir del análisis de Mott-Schottky, como en el caso de los semiconductores masivos y por otro lado la ausencia de campos eléctricos sustanciales en electrodos nanocristalinos produce importantes consecuencias en el mecanismo de transporte de los transportadores de carga fotogenerados. Mientras que en los semiconductores masivos, los transportadores de carga se transportan por migración electrónica, el mecanismo de transporte en electrodos nanoestructurados es la difusión impulsada por el gradiente del potencial electroquímico de los electrones. En particular, en el caso de los nanotubos de  $TiO_2$ , los electrones viajan a través de la membrana por el mecanismo de “hopping” entre los diferentes dominios cristalinos que conforman la estructura de los nanotubos [42]. Debido a la gran cantidad de estados superficiales y además de estados trampa, los electrones fotonegerados pueden sufrir diversos eventos de atrapamiento-desatrapamiento en estos estados, lo cual retarda la difusión electrónica [43].

En relación al transporte de los electrones fotogenerados, cabe mencionar la ventaja de emplear nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en lugar de arreglos de nanopartículas interconectadas de  $\text{TiO}_2$ , la cual radica en que cuando se emplean estos últimos, los electrones fotogenerados que viajan a través de la red nanocristalina hasta el contacto lo hacen a través de caminos aleatorios o no direccionados lo cual aumenta el tiempo de residencia de los electrones en la película nanoestructurada, incrementando las posibilidades de recombinación, mientras que cuando se emplean los nanotubos se habla de una potencial direccionalidad o vectorización del transporte electrónico (Figura 5).



---

*Figura 5: Esquema de fotoánodos de QDSSC empleando un arreglo de nanopartículas interconectadas de  $\text{TiO}_2$  y nanotubos de  $\text{TiO}_2$  [9].*

---

El modelo teórico más estudiado surgió en intentos de explicar y modelar la generación de fotocorriente en el caso de las celdas de Grätzel, en las cuales se emplean en el fotoánodo como ya se mencionó anteriormente, conglomerados o redes de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  interconectadas y sensibilizadas ópticamente con moléculas de colorantes. Este nanoparticulado compacto está rodeado o embebido con el electrolito que contiene la cupla  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . Entonces, en principio, los electrones fotogenerados viajan a través de la película semiconductor que compone el fotoánodo a través del mecanismo de difusión, para ser recolectados en el contacto eléctrico. En presencia de estados trampa, como ya se mencionó anteriormente, el transporte se ve ralentizado.

Dependiendo del potencial aplicado sobre el fotoánodo y la intensidad de iluminación, los estados trampa pueden estar ocupados totalmente, parcialmente o vacíos. La difusión electrónica se ve ralentizada en estos últimos dos casos ya que los electrones fotogenerados pueden quedarse “atrapados” por tiempos largos en estos estados energéticos. La presencia de estados trampa implica que el coeficiente de difusión depende de la ocupación de estos estados y no es constante bajo diferentes condiciones de potencial e iluminación [31].

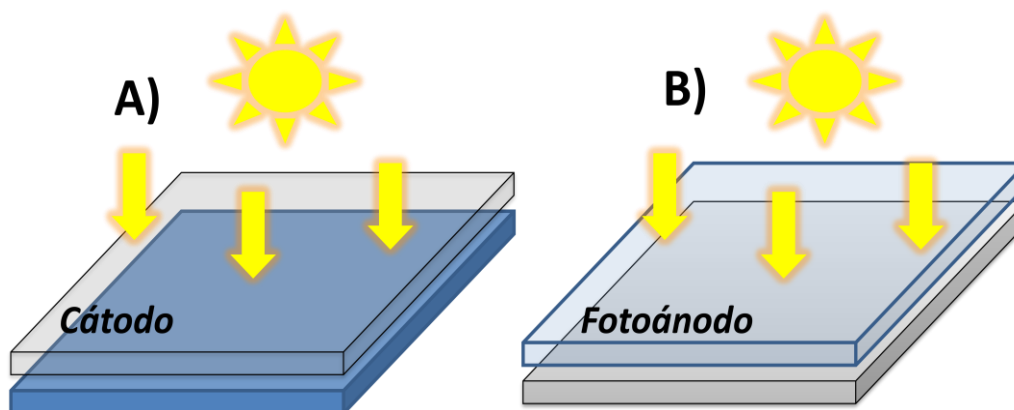


Figura 6: Esquema de un fotoánodo iluminado desde el lado del contacto y desde el lado del cátodo contraelectrodo.

A continuación, se formula la ecuación diferencial que resume el problema de la generación y colección de electrones fotogenerados, bajo estado estacionario e iluminación desde el cátodo o desde atrás del fotoánodo (Figura 6) [29–31]:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - \frac{n(x, t) - n_0}{\tau_n} + \alpha I_0 e^{-\alpha x}$$

Aquí  $n(x)$  es la concentración local de electrones y  $n_0$  es la concentración de electrones en equilibrio en oscuridad (determinado por el equilibrio entre el óxido y la cupla redox presente en el electrolito),  $D_n$  es el coeficiente de difusión de los electrones,  $\tau_n$  es el tiempo de vida media de los electrones, determinado por la reacción de recombinación con la especie  $I_3^-$ ,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción determinado por el

grado de cubrimiento de la superficie de la película nanoestructurada con las moléculas de colorantes e  $I_0$  es el flujo incidente de fotones corregido con las pérdidas por reflexión.

El primer término del lado derecho de la ecuación proviene de la segunda ley de Fick. El segundo término tiene en cuenta el hecho de que los electrones fotogenerados pueden reaccionar con la especie  $I_3^-$  antes de alcanzar el contacto.  $\tau_n$  es la inversa de la constante de velocidad de esta reacción considerando una cinética de pseudo primer orden por la alta concentración de especie  $I_3^-$ . Por último  $n(x)-n_0$  es la concentración en exceso de los electrones. El último término expresa la velocidad local de la generación de fotoelectrones en donde la luz incide desde el lado de atrás del fotoánodo, dependiente del flujo incidente de fotones. Para iluminación desde el lado del contraelectrodo se reemplaza el exponente por  $d-x$ .

Para resolver esta ecuación es necesario definir las condiciones de contorno. La primera consiste en el hecho de que los electrones solo pueden ser removidos desde el lado del contacto, con lo cual el flujo de electrones y el gradiente tiende a 0 en la interfaz semiconductor/contacto. La segunda condición de contorno es que el flujo de electrones en el contacto debe ser igual a la extracción de electrones.

Condición de contorno número 1:

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = 0$$

Condición de contorno número 2:

$$k_{ext} n(0, t) = D_n \left( \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} \right)$$

Siendo  $k_{ext}$  la constante de velocidad de extracción de electrones en el contacto.

La solución nos provee una densidad de electrones en función de la distancia que tiene una forma general

$$n(x) = Ae^{\gamma x} + Be^{-\gamma x} + Ce^{-\alpha x}$$

en donde:

$$\gamma = \left( \frac{1}{D_n \tau_n} \right)^{1/2}$$

$$C = \frac{\alpha I_0 / D_n}{\gamma^2 - \alpha^2}$$

$$A = C \frac{\alpha e^{-\alpha d} (k_{ext} + \gamma D_n) - \gamma e^{-\gamma d} (k_{ext} + \alpha D_n)}{\gamma (k_{ext} (e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}) + D_n \gamma (e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}))}$$

$$B = C \frac{\alpha e^{-\alpha d} (k_{ext} - \gamma D_n) + \gamma e^{-\gamma d} (k_{ext} + \alpha D_n)}{\gamma (k_{ext} (e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}) + D_n \gamma (e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}))}$$

Mediante estas expresiones pueden calcularse los perfiles de densidad electrónica para el estado de circuito abierto ( $k_{ext}=0$ ) y de cortocircuito ( $k_{ext}$  máxima) que se muestran en la Figura 7A. En el caso de valores máximos de  $k_{ext}$ , dichos perfiles (y la fotocorriente) tienden al límite controlado por difusión. La fracción de electrones fotogenerados que se colectan en el contacto depende de la competencia entre la difusión hacia el contacto y la recombinación con el electrolito. Esta competencia puede ser expresada en términos de la "distancia de difusión de electrones"  $L_n$ .

$$L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}$$

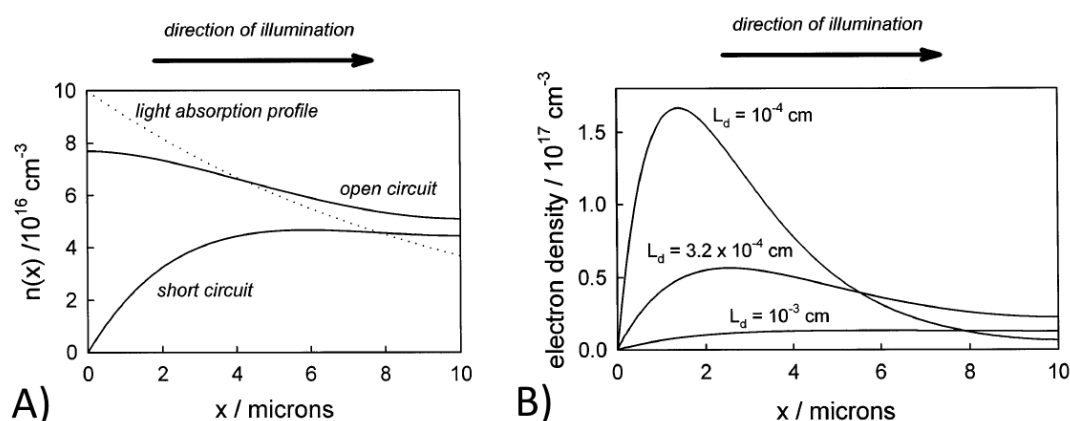


Figura 7: Resultados de las simulaciones. A) Perfiles de concentración de electrones en estado estacionario en función de la distancia calculados a partir de las ecuaciones derivadas de la resolución del problema de generación y colección de electrones fotogenerados para  $k_{ext}=0$  (circuito abierto) y  $k_{ext}$  máxima (cortocircuito) con los siguientes valores de parámetros:  $\alpha=103 \text{ cm}^{-1}$ ;  $D_n= 10^{-5} \text{ cm}^2$ ;  $\tau_n=10 \text{ ms}$ ;  $I_0=1016 \text{ cm}^{-2}$ ; iluminación del lado del sustrato. B) Perfiles de concentración de electrones en función de la longitud de difusión calculados para  $\alpha=103 \text{ cm}^{-1}$  y  $I_0=1016 \text{ cm}^{-2}$ ; iluminación del lado del sustrato, es decir  $x=0$  corresponde al contacto. [31]

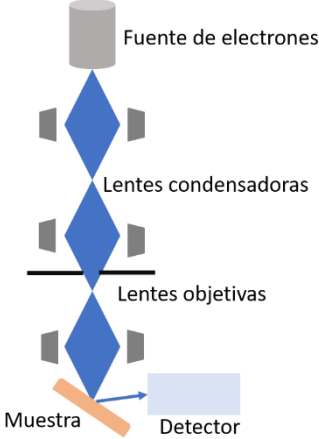
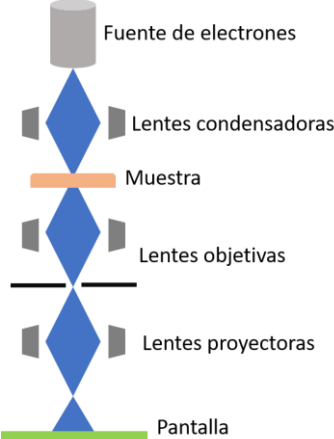
Para que una celda solar sea eficiente, el espesor de la película de semiconductor que deben atravesar los electrones fotogenerados para llegar al contacto debe ser menor o igual a la distancia de difusión de los electrones, en caso contrario habrá pérdidas por recombinación. Cuando la distancia de difusión es menor al espesor de la película semiconductor, se produce un máximo en los perfiles de distribución de electrones en función de la posición en la película del semiconductor como se muestra en la Figura 7B, lo que significa que los electrones que se generan más allá de este máximo se pierden por recombinación por lo que esa parte de la película sensibilizada no contribuye a la fotocorriente total a pesar de absorber luz.

### 2.3 Técnicas de caracterización de QDSSC.

Existe hoy en día un gran número de técnicas que permiten caracterizar las celdas solares sensibilizadas con Qdots. A continuación, se resumen los fundamentos generales de estas técnicas según la información que puede obtenerse con cada una.

### 2.3.1 Caracterización morfológica

Con el objetivo de caracterizar la morfología o topografía del óxido nanoestructurado que compone el fotoánodo se puede emplear microscopía electrónica de barrido (SEM) o también microscopía electrónica de transmisión (TEM) [44–49]. Las diferencias básicas entre dichas microscopías se resumen en la Tabla 2.

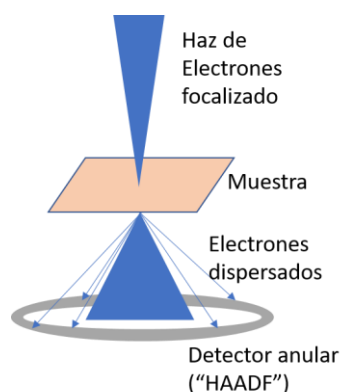
SEM	TEM
Se basa en la detección de los electrones dispersados o que sufrieron eventos de “scattering” al interactuar con la muestra.	Se basa en la detección de los electrones transmitidos a través de la muestra.
 <p>Fuente de electrones</p> <p>Lentes condensadoras</p> <p>Lentes objetivas</p> <p>Muestra</p> <p>Detector</p>	 <p>Fuente de electrones</p> <p>Lentes condensadoras</p> <p>Muestra</p> <p>Lentes objetivas</p> <p>Lentes proyectoras</p> <p>Pantalla</p>
Los electrones dispersados producen una imagen de la muestra en 3 dimensiones, en la cual se puede caracterizar la morfología/topografía de la misma.	El haz de electrones se transmite a través de una muestra ultra fina, interactuando con la misma a medida que pasa por ella. La imagen que se obtiene es de 2 dimensiones y a partir de la misma se puede extraer información sobre la estructura/microestructura y el grado de cristalinidad de la muestra. Con los microscopios TEM de alta resolución (HRTEM) se pueden observar arreglos de átomos.
La magnificación máxima que se logra es de 2 millones de veces.	La magnificación máxima que se logra es de hasta 50 millones de veces.
La resolución puede llegar hasta los 0,4 nm como máximo en algunos sistemas.	La resolución puede llegar a los 0,5 angstroms en HRTEM.

*Tabla 2: Aspectos fundamentales y principales diferencias entre las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión*



Además, las técnicas de SEM y TEM puede estar acopladas con un detector para llevar a cabo la Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X o “EDS”. Dicha técnica es usada para llevar a cabo el análisis de los elementos químicos presentes en una muestra. Se basa en la detección de los rayos X emitidos por la muestra, producto de la incidencia del haz de electrones de alta energía en la misma, lo que genera la eyección de electrones de las esferas internas de los átomos. Dichas vacancias electrónicas son llenadas por electrones de las esferas externas, emitiendo energías en forma de rayos X, características para cada elemento.

Por otro lado, vale la pena mencionar como una de las microscopías más poderosas para caracterización de materiales a la microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM “Scanning Transmission Electronic Microscopy”) que es básicamente un tipo de microscopía de transmisión de alta resolución pero con la diferencia de que el haz de electrones se focaliza formado un punto muy pequeño (0,05-0,2 nm), el cual barre la muestra. Dicho modo de operación permite acoplar este tipo de microscopía con técnicas analíticas como lo es la formación de imagen con contraste por número atómico con un detector anular de campo oscuro (“Z-contrast anular dark-field imaging” o HAADF por “High-angle anular dark-field imaging”). Un detector anular de campo oscuro colecta electrones que se desviaron de la dirección original del haz, al pasar por la muestra, en un anillo alrededor del haz (Figura 8). Este detector es altamente sensible a las variaciones en número atómico de los componentes de la muestra analizada.



---

*Figura 8: Esquema del diseño experimental en las medidas de STEM-HAADF. [73]*

---

Debido al pequeño tamaño de los Qdots semiconductores, es posible visualizarlos empleando microscopía de transmisión de alta resolución. También estas técnicas permiten visualizar los Qdots cuando se adsorben en la superficie del óxido con lo cual se podría caracterizar el grado de cubrimiento y además mapear la distribución de los mismos a lo largo de los nanotubos, en el caso en el que se empleen nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

La técnica de reflectancia difusa permite obtener el espectro de absorción de especies adsorbidas sobre una superficie con lo cual, al emplearla, se puede detectar la presencia de los Qdots adsorbidos sobre el óxido nanoestructurado [50].

Por otra parte también puede utilizarse la espectroscopía Raman o difracción de rayos X (XRD) para identificar y caracterizar el tipo de estructura cristalina que presentan tanto el óxido nanoestructurado como los puntos cuánticos [51–54]. Existen también otras técnicas más sofisticadas de caracterización de la estructura cristalina, del estado de oxidación, estructura electrónica y entorno químico de los átomos de los componentes del fotoánodo como las técnicas que emplean radiación sincrotrón como espectroscopía de absorción de rayos X (XANES) [55], espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) [45] y Absorción de rayos X extendida de estructura fina (EXAFS) [56]. En el Capítulo 5 se explicarán en mayor detalle los fundamentos y la información que es posible extraer con las técnicas de XANES y EXAFS en el marco de la caracterización de las muestras de Qdots de CdSe sintetizadas.

### 2.3.2 Determinación de parámetros relacionados con la eficiencia de las QDSSC.

En la medición de los parámetros típicos de las celdas solares que se mencionan a continuación se emplea un arreglo experimental como el que se esquematiza en la Figura 9. La fuente de luz es preferentemente un simulador solar que es una lámpara de Xenón con determinados filtros (AM 1.5) que simula el espectro solar en la superficie terrestre. La potencia lumínica que se hace incidir sobre el fotoánodo se mide con un fotodiodo calibrado. Por otro lado, para medir las corrientes o potenciales generados en la celda se emplea un potencióstato. Para determinar la eficiencia total interna, es necesario medir los fotones que no son adsorbidos, es decir que son reflejados y transmitidos para lo cual se requiere una esfera de integración.

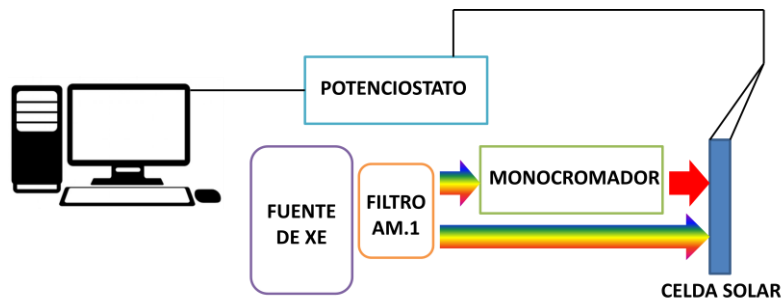


Figura 9: Esquema del arreglo experimental empleado para la medición de los parámetros típicos de una celda solar.

Recordando lo que se mencionó en la introducción, para caracterizar una celda solar es preciso medir la curva de corriente-potencial ( $i$  vs  $V$ ), determinar a partir de la misma el potencial de circuito abierto  $V_{oc}$ , la corriente de cortocircuito  $I_{sc}$  y el factor de llenado  $FF$ . Con estos datos y midiendo la potencia lumínica absorbida, se puede calcular la eficiencia.

$$\eta = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{Potencia\ luz\ incidente} = \frac{P_{max}}{Potencia\ luz\ incidente}$$

Por otro lado, otro tipo de eficiencia que se determina es la eficiencia cuántica o IPCE ("incident photon to charge efficiency). Para medirla es necesario el empleo de un

monocromador (Figura 8). Este parámetro indica cuan eficientemente el dispositivo fotovoltaico convierte la luz incidente en energía eléctrica a una dada longitud de onda.

$$IPCE(\lambda) = \frac{ne^-}{n \text{ fotones } abs_{\lambda}} = LHE(\lambda) \times \eta_{col} \times \phi_{inj}$$

En donde  $LHE(\lambda)$  es la eficiencia de aprovechamiento de la luz que está determinada por las energías de band gap de los Qdots y del semiconductor nanoestructurado,  $\eta_{col}$  es la eficiencia de colección electrónica que depende de la naturaleza y morfología del óxido nanoestructurado y  $\phi_{inj}$  la eficiencia de inyección electrónica que está determinada por el tipo de adsorción de los Qdots al  $TiO_2$  [49,57].

### 2.3.3 Caracterización de la cinética de los procesos durante la generación de fotocorriente o fotopotencial.

Existen numerosas técnicas que se pueden clasificar según el proceso involucrado en la generación de fotocorriente o fotopotencial del cual se quiera determinar algún parámetro cinético como tiempos característicos o constantes de velocidad. Las medidas estacionarias como por ejemplo los perfiles de fotocorriente y fotopotencial generados debido a largos tiempos de iluminación no proveen demasiada información acerca de la cinética de los procesos que ocurren al iluminar una celda solar. Es por ello se emplean técnicas dinámicas, con iluminación intermitente o modulada o excitación modulada de potencial aplicado a diferentes frecuencias con el propósito de generar y detectar algún proceso en forma aislada y poder estudiar su cinética. Para visualizar procesos ultra rápidos se emplean técnicas que usan láseres de femto y picosegundos [31].

A continuación, se clasifican diversas técnicas fotoelectroquímicas en base al proceso de transferencia de carga del cual se busca estudiar la cinética.

#### **REACCIONES DE RECOMBINACIÓN DE LOS ELECTRONES FOTOGENERADOS CON ESPECIES PRESENTES EN EL ELECTROLITO:**

*Espectroscopía de impedancia electroquímica:* Es una técnica poderosa para la caracterización de sistemas electroquímicos en general. Con un solo experimento que

comprenda un rango lo suficientemente grande de frecuencias, la influencia de fenómenos tanto físicos como químicos que ocurren en el electrodo de trabajo pueden ser aislados y distinguidos unos de otros. El fundamento de la espectroscopía de impedancia radica en la aplicación de un potencial de excitación sinusoidal de pequeña amplitud al sistema bajo investigación y la medida de la corriente resultante (Figura 10 A). A partir de los datos obtenidos en cuanto a los defasajes de la corriente respecto al potencial y los cambios de amplitud de la corriente a diferentes frecuencias de potencial aplicado, se construyen los gráficos de Bode Y Nyquist (Figura 10 B) desde de los cuales se pueden extraer los valores de las capacitancias, resistencias y otros elementos del circuito equivalente y además tiempos característicos relacionados con la cinética de procesos de transferencia de carga. Esta técnica fue ampliamente aplicada para el estudio de celdas solares sensibilizadas con colorantes y los resultados que se obtienen dependen de las condiciones experimentales en las cuales se realizan las mediciones, es decir, el fotoánodo bajo iluminación o a oscuras y con diferentes potenciales aplicados. Los resultados se interpretan en general en el caso de las celdas solares sensibilizadas con colorantes, mediante el empleo del modelo de líneas de transmisión, que es básicamente un circuito equivalente que simula cada una de las partes constituyentes de dichas celdas solares como se muestra en la Figura 10 C).

Cuando se obtienen los parámetros de capacitancias, resistencias, entre otros, puede describirse la cinética de los diferentes procesos como el transporte de los electrones a través de la red nanocrystalina, la acumulación de los mismos, la recombinación con especies del electrolito y procesos de difusión de las especies electrolíticas [36,58].

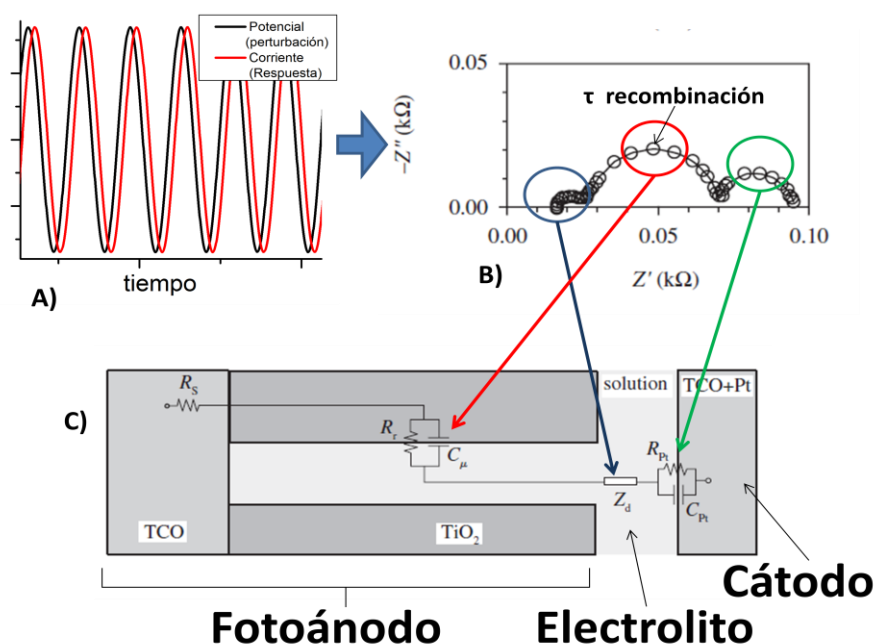


Figura 10: A) Perturbación y respuesta medida y B) diagrama de Nyquist resultante en un experimento típico de espectroscopía de impedancia electroquímica. C) Esquema del circuito equivalente que representa cada una de las interfaces y partes de una celda solar de unión líquida. [58]

**Método de extracción de carga:** Es un método que se basa en primer lugar en el desarrollo del fopotencial al iluminar el fotoánodo a circuito abierto hasta llegar a estado estacionario. Luego se apaga la luz de tal forma de permitir la relajación del fopotencial durante tiempos variables, durante los cuales se produce la recombinación de algunos de estos electrones con especies del electrolito. Finalmente, se conecta la celda en cortocircuito y se mide la corriente producida, dada por los electrones remanentes en la banda de conducción. Graficando la carga extraída en función del tiempo que se deja relajar el fopotencial, se puede ajustar una función exponencial a

partir de la cual se extrae el tiempo característico de recombinación de los electrones fotogenerados [38,59] (Figura 11). Más adelante se explicarán con mayor grado de profundidad los fundamentos de esta técnica ya que se hizo uso de la misma cuando se investigó el efecto del tratamiento térmico sobre los fotoánodos obtenidos (Capítulo 7).

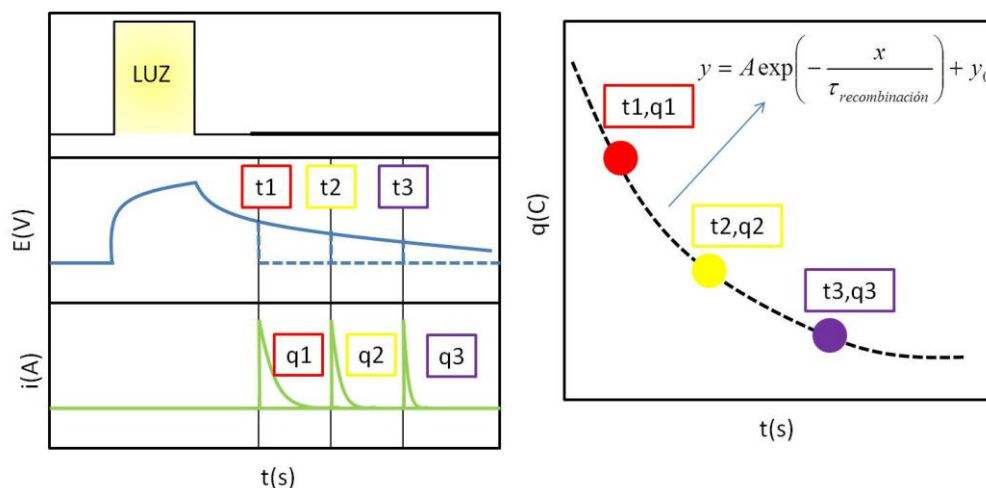


Figura 11: Esquema de los pasos para llevar a cabo una medida típica del método de extracción de carga. Ante la perturbación lumínica se genera el fotopotencial en la celda solar en condiciones de circuito abierto. Luego de apagar la luz se deja relajar el fotopotencial durante tiempos variables, después de los cuales se conecta la celda en cortocircuito y se mide la corriente generada por los electrones que no recombinaron. La integral de la corriente en el tiempo corresponde a la carga extraída. Luego, esa carga extraída se grafica en función del tiempo de relajación y se ajustan los datos obtenidos con una función exponencial decreciente a partir de la cual se determina el tiempo característico de recombinación de los electrones.

**IMVS (Espectroscopía de intensidad modulada de fotopotencial):** Se ilumina el fotoánodo con una señal lumínica que oscila sinusoidalmente sobre un continuo de iluminación. La amplitud de oscilación es cercana al 10 % del valor del componente continuo. La señal que se registra es el fotopotencial oscilante generado. En base a la frecuencia en donde se produce el mínimo del gráfico de la porción imaginaria del fotopotencial en función de la porción real del fotopotencial se puede extraer el tiempo de recombinación de los electrones con especies presentes en el electrolito [31,60] (Figura 12).

**TRANSPORTE DE LOS ELECTRONES FOTOGENERADOS A TRAVÉS DEL ÓXIDO NANOESTRUCTURADO:**

Espectroscopía ac de impedancia electroquímica

IMPS (Espectroscopía de intensidad modulada de fotocorriente): La excitación del fotoánodo es la misma que en el caso de IMVS, explicado anteriormente. La señal que se registra en este caso es la fotocorriente generada bajo la iluminación a diferentes frecuencias. En base a la frecuencia en donde se produce el mínimo del gráfico de la porción imaginaria de la fotocorriente en función de la porción real de la fotocorriente se puede extraer el tiempo de transporte de los electrones a través de la película de óxido nanoestructurada [31,43,61] (Figura 12).

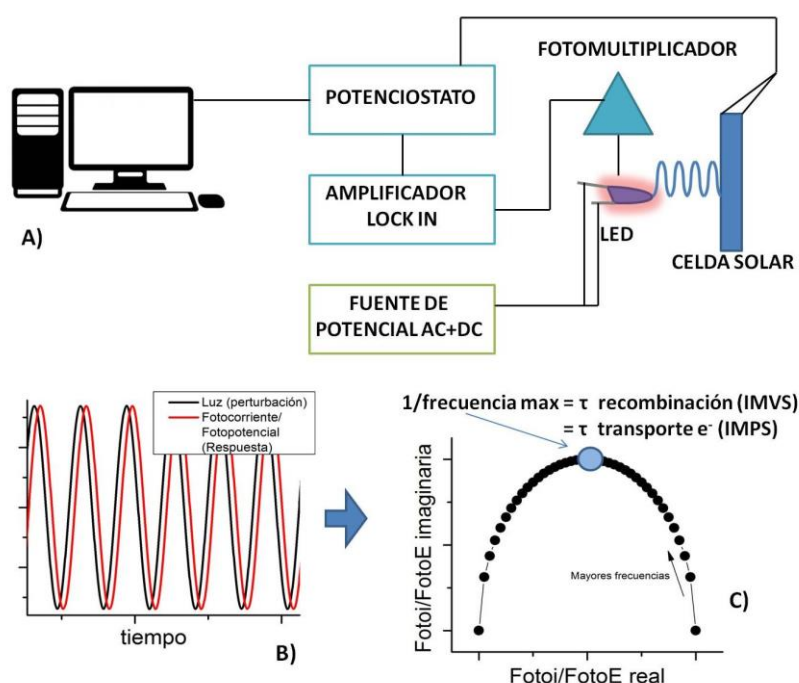


Figura 12: A) Esquema del arreglo experimental empleado para llevar a cabo las técnicas de IMVS/IMPS. B) Perturbación y C) respuesta medida diagrama de Nyquist resultante en un experimento típico de IMVS/IMPS



Transitorios de fotocorriente (Transient photocurrent technique): Se emplea como señal de excitación lumínica, una serie de pulsos cortos de luz superpuestos sobre un continuo de iluminación para de esta forma llegar a un régimen estacionario y que el sistema sufra perturbaciones chicas con el objetivo de describir la respuesta del fotoelectrodo con ecuaciones diferenciales lineales. Se detectan entonces los perfiles de fotocorriente generados por estos pulsos (Figura 13). El decaimiento en dichos perfiles se ajusta con funciones exponenciales y a partir de estos ajustes pueden determinarse tiempos de transporte de los electrones fotogenerados a través de la red nanocrystalina [38,62,63]. Al igual que el método de extracción de carga, nos explayaremos en esta técnica en el capítulo 6.

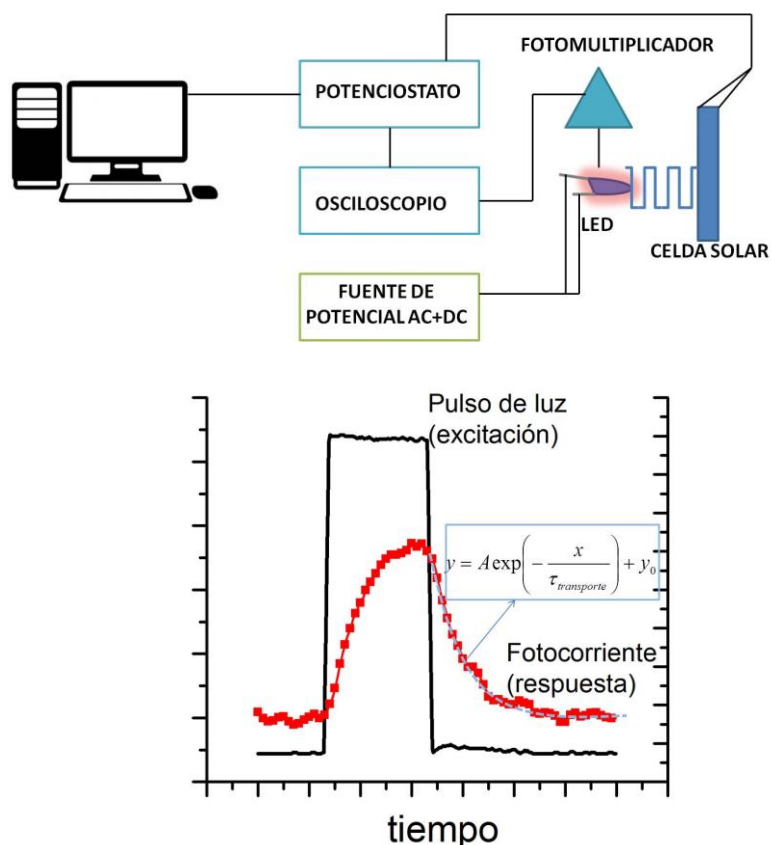


Figura 13: Arriba: esquema del arreglo experimental empleado para llevar a cabo dicha técnica. Abajo: perturbación y respuesta medida en un experimento típico de transitorios de fotocorriente.

**INYECCIÓN DE LOS ELECTRONES FOTOGENERADOS AL ÓXIDO NANOESTRUCTURADO Y RECOMBINACIÓN**

**INTERNA:**

Espectroscopía de transitorios de absorción en modo ultra rápido (Ultrafast transient absorption spectroscopy): Se miden los cambios de absorbancia de la muestra con una alta resolución temporal. En un experimento típico, se emplea un pulso láser de excitación (pump) y otro pulso para medir la absorbancia a una dada longitud de onda (probe) de la muestra (Figura 14). Este último llega a la muestra con un cierto retardo. La información que provee esta técnica da cuenta de la evolución o decaimiento de especies intermediarias que tienen existencia corta y forman parte de un dado proceso.

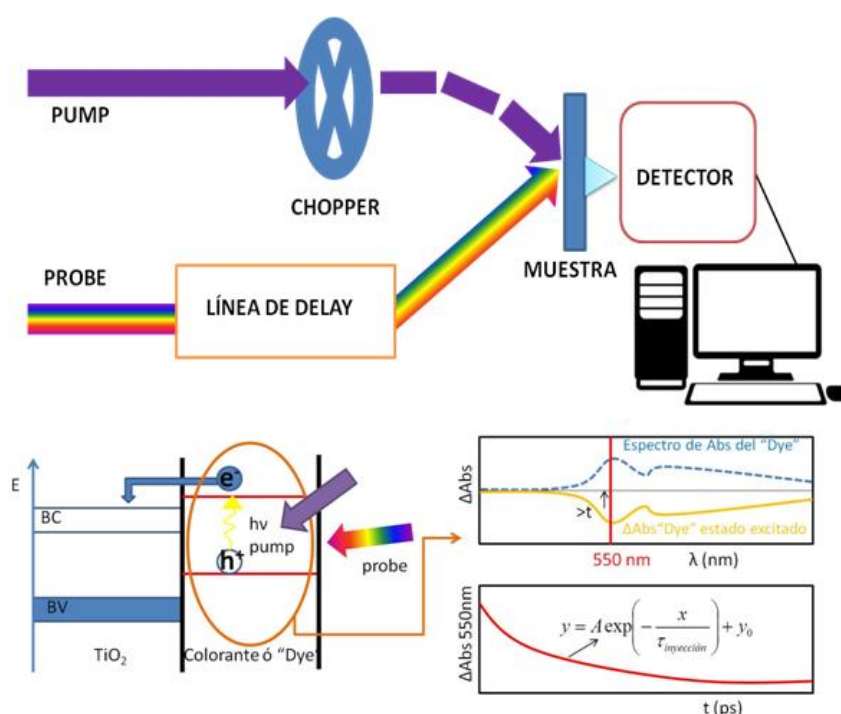
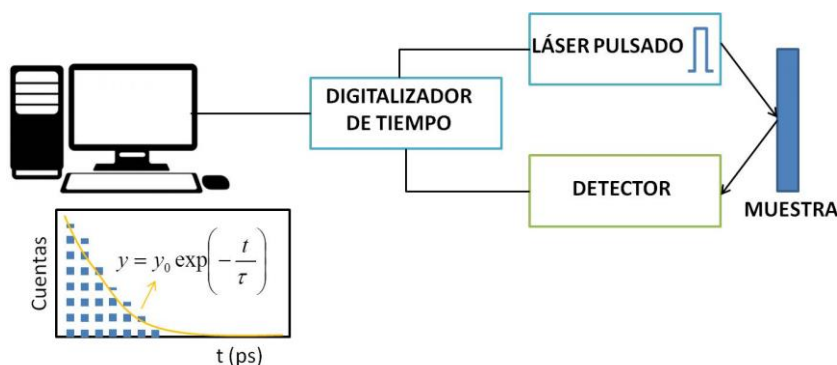


Figura 14: Arriba: Esquema del arreglo experimental empleado para llevar a cabo la técnica de espectroscopía de transitorios de absorción. Abajo: respuesta medida en un experimento típico dedicada técnica, es decir,  $\Delta Abs$  en función de longitud de onda y  $\Delta Abs$  a una dada longitud de onda en el tiempo.

Dependiendo de la resolución temporal del experimento pueden detectarse los procesos de recombinación interna o relajación de los transportadores de carga fotogenerados y procesos de inyección electrónica desde el sensibilizador al óxido

semiconductor nanoestructurado (fs-ps) o procesos de recombinación ( $\mu\text{s}$ –ms)[35,55,64–69]. Por ejemplo, en el caso de celdas solares, pueden detectarse características en los espectros de absorción, que van cambiando con el tiempo y que corresponden a la presencia de huecos fotogenerados en la red nanocristalina o especies como las moléculas de “dye” oxidadas luego de la inyección electrónica al óxido semiconductor.

*Análisis del decaimiento de emisión fluorescente resuelta en el tiempo (Time-resolved fluorescence lifetime measurements):* Mediante esta técnica se detecta con alta sensibilidad y resolución temporal el decaimiento de la emisión fluorescente de especies que emiten fluorescencia (Figura 15). La excitación de los fluoróforos se logra mediante un tren de pulsos proveniente de láseres pulsados y como sistema de detección, uno de los más comúnmente utilizados es el “Time –Correlated Single Photon Counting” (TCSPC). Con dicho arreglo experimental se pueden detectar tiempos de vida de hasta 100 ps. Por ejemplo, esta técnica puede ser aplicada para estudios cinéticos de celdas solares sensibilizadas por Qdots, concretamente para estudiar el proceso de inyección electrónica desde los Qdots al óxido semiconductor nanoestructurado. Teniendo en cuenta que la emisión fluorescente surge de la recombinación de los electrones y huecos generados por la excitación lumínica en los Qdots, el decaimiento en la señal de emisión fluorescente da idea de la tasa de recombinación interna. Cuando los electrones son inyectados al  $\text{TiO}_2$ , se activan nuevos caminos de recombinación de estos electrones fotogenerados, con lo cual la emisión fluorescente cambia. Estos cambios en el decaimiento de emisión fluorescente permiten entonces detectar y estudiar el proceso de inyección electrónica [70–72].



*Figura 15: Esquema del arreglo experimental empleado para llevar a cabo la técnica de decaimiento de emisión fluorescente y la respuesta típica obtenida.*

#### 2.4 Bibliografía del Capítulo 2:

- [1] T. Sogabe, Q. Shen, K. Yamaguchi, Recent progress on quantum dot solar cells: a review, *J. Photonics Energy*. 6 (2016) 40901. doi:10.1117/1.JPE.6.040901.
- [2] M.I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, *Engineering colloidal quantum dots*, 2013. doi:http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139022750.
- [3] J. Du, Z. Du, J.-S. Hu, Z. Pan, Q. Shen, J. Sun, et al., Zn-Cu-In-Se Quantum Dot Solar Cells with a Certified Power Conversion Efficiency of 11.6., *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 4201–4209. doi:10.1021/jacs.6b00615.
- [4] P. V Kamat, Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 908–918. doi:10.1021/jz400052e.
- [5] X. Lan, O. Voznyy, F.P. García De Arquer, M. Liu, J. Xu, A.H. Proppe, et al., 10.6% Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells Via Solvent-Polarity-Engineered Halide Passivation, *Nano Lett.* 16 (2016) 4630–4634. doi:10.1021/acs.nanolett.6b01957.
- [6] A.J. Nozik, Quantum dot solar cells, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 14 (2002) 115–120. doi:10.1016/S1386-9477(02)00374-0.
- [7] S. Röhle, M. Shalom, A. Zaban, Quantum-dot-sensitized solar cells, *ChemPhysChem*. 11 (2010) 2290–2304. doi:10.1002/cphc.201000069.
- [8] I.A. Rauf, P. Rezai, A review of materials selection for optimized efficiency in quantum dot sensitized solar cells: A simplified approach to reviewing literature data, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 408–422. doi:10.1016/j.rser.2017.01.137.
- [9] I. Barceló, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, Recent Progress in colidal

- Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, in: J. Wu, Z. Wang (Eds.), *Quantum Dot Sol. Cells. Lect. Notes Nanoscale Sci. Technol.*, Springer Science + Business Media, New York, 2014: pp. 1–39.
- [10] X. Zhang, C. Hägglund, E.M.J. Johansson, Highly Efficient, Transparent and Stable Semitransparent Colloidal Quantum Dot Solar Cells: A Combined Numerical Modeling and Experimental Approach, *Energy Environ. Sci.* 10 (2016) 0–10. doi:10.1039/C6EE02824A.
- [11] T. Zhao, E.D. Goodwin, J. Guo, H. Wang, B.T. Diroll, C.B. Murray, et al., Advanced Architecture for Colloidal PbS Quantum Dot Solar Cells Exploiting a CdSe Quantum Dot Buffer Layer, *ACS Nano.* 10 (2016) 9267–9273. doi:10.1021/acsnano.6b03175.
- [12] G.H. Carey, A.L. Abdelhady, Z. Ning, S.M. Thon, O.M. Bakr, E.H. Sargent, Colloidal Quantum Dot Solar Cells, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12732–12763. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00063.
- [13] F. Kong, S. Dai, K. Wang, Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Optoelectron.* 2007 (2007) 1–14. doi:10.1155/2007/75384.
- [14] M. Grätzel, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841–6851.
- [15] M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, X. Zhang, F. Giordano, P. Liska, et al., Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting, *Nat. Photonics.* 11 (2017) 372–378. doi:10.1038/nphoton.2017.60.
- [16] M. Grätzel, Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 4 (1999) 314–321. doi:10.1016/S1359-0294(99)90013-4.
- [17] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V Kamat, N. Dame, Quantum Dot Solar Cells . Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe - TiO<sub>2</sub> Architecture, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4007–4015.
- [18] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. doi:10.1002/anie.201001374.
- [19] C.A. Grimes, G.K. Mor, TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, 2009. doi:10.1007/978-1-4419-0068-5.
- [20] C. Wehrenfennig, C.M. Oalumbiny, L. Schmidt-Mende, M.B. Johnston, H.J. Snaih, L.M. Merz, Fast Electron Trapping in Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Int. Conf. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves, IRMMW-THz*, Art. No. 6665468. 69 (2013) 85747.
- [21] T. Balasundaram, K. Raja, Growth and Characterization of Titanium Nanotubes Anode for Solar Cell Application By Electrochemical Anodization Method, *Int J Adv Engg Tech/Vol. VII/Issue II/April-June.* 359 (2016) 363.
- [22] N. Nyein, Z. Lockman, A. Matsuda, G. Kawamura, W.K. Tan, T.Z. Oo, Formation of

- TiO<sub>2</sub>nanotube arrays in KOH added fluoride-ethylene glycol (EG) electrolyte and its photoelectrochemical response, *AIP Conf. Proc.* 1733 (2016). doi:10.1063/1.4948848.
- [23] S.N. Basahel, K. Lee, R. Hahn, P. Schmuki, S.M. Bawaked, S.A. Al-Thabaiti, Self-decoration of Pt metal particles on TiO<sub>2</sub> nanotubes used for highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production, *Chem. Commun.* 50 (2014) 6123–6125. doi:10.1039/x0xx00000x.
- [24] B. Chen, J. Hou, K. Lu, Formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes and their applications in photoelectrochemical water splitting and supercapacitors, *Langmuir.* 29 (2013) 5911–5919. doi:10.1021/la400586r.
- [25] E.M. Boatman, G.C. Lisensky, K.J. Nordell, A Safer , Easier , Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals, *J. Chem. Educ.* 82 (2005) 1697–1699.
- [26] A.M. Salaheldin, J. Walter, P. Herre, I. Levchuk, Y. Jabbari, J.M. Kolle, et al., Automated synthesis of quantum dot nanocrystals by hot injection: Mixing induced self-focusing, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 232–243. doi:10.1016/j.cej.2017.02.154.
- [27] I.A. Mir, K. Das, K. Rawat, H.B. Bohidar, Hot injection versus room temperature synthesis of CdSe quantum dots: A differential spectroscopic and bioanalyte sensing efficacy evaluation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 494 (2016) 162–169. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.01.002.
- [28] N. Guijarro, T. Lana-villarreal, I. Mora-sero, J. Bisquert, R. Go, J. Bisquert, CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO Electrodes : Effect of Quantum Dot Coverage and Mode of Attachment CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO 2 Electrodes : Effect of Quantum Dot Coverage and Mode, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 4208–4214. doi:10.1021/jp808091d.
- [29] J. Nissfolk, K. Fredin, A. Hagfeldt, G. Boschloo, Recombination and Transport Processes in Dye-Sensitized Solar Cells Investigated under Working Conditions, *J. Phys. Chemistry B Lett.* 110 (2006) 17715–17718.
- [30] A. Solbrand, A. Henningsson, S. Södergren, H. Lindström, A. Hagfeldt, S. Lindquist, Charge Transport Properties in Dye-Sensitized Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes Studied by Photoinduced Current Transients, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 1078–1083. doi:10.1021/jp982151i.
- [31] L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Franco, N.J. Shaw, Aspects of the photoelectrochemistry of nanocrystalline systems, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 549–560. doi:10.1016/S0013-4686(99)00233-9.
- [32] J.H. Bang, P. V. Kamat, Solar Cells by Design: Photoelectrochemistry of TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays Decorated with CdSe, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1970–1976. doi:10.1002/adfm.200902234.
- [33] C.-H.M. Chuang, P.R. Brown, V. Bulović, M.G. Bawendi, Improved performance

- and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering, *Nat. Mater.* 13 (2014) 796–801. doi:10.1038/nmat3984.
- [34] F. Fabregat-santiago, R.G. Omez, Recombination in Quantum Dot Sensitized, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1848–1857.
- [35] S.A. Haque, E. Palomares, B.M. Cho, A.N.M. Green, N. Hirata, D.R. Klug, et al., Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: The minimization of kinetic redundancy, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3456–3462. doi:10.1021/ja0460357.
- [36] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 87 (2005) 117–131. doi:10.1016/j.solmat.2004.07.017.
- [37] R. Krishnan, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, in: *Electrochem. Vol 6 Semicond. Electrodes Photoelectrochem.*, 2002.
- [38] P.R.F. Barnes, K. Miettunen, X. Li, A.Y. Anderson, T. Bessho, M. Gratzel, et al., Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1881–1922. doi:10.1002/adma.201201372.
- [39] F. Fabregat-santiago, I. Mora-sero, J. Bisquert, Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors . Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes in Aqueous Electrolyte, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 758–768.
- [40] Q. Zhang, V. Celorrio, K. Bradley, F. Eisner, D. Cherns, W. Yan, et al., Density of deep trap states in oriented TiO<sub>2</sub>nanotube arrays, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 18207–18213. doi:10.1021/jp505091t.
- [41] H. Sezen, M. Buchholz, A. Nefedov, C. Natzeck, S. Heissler, C. Di Valentin, et al., Probing electrons in TiO<sub>2</sub> polaronic trap states by IR-absorption: Evidence for the existence of hydrogenic states, *Sci. Rep.* 4 (2014) 2–5. doi:10.1038/srep03808.
- [42] M. Stiller, J. Barzola-Quiquia, I. Lorite, P. Esquinazi, R. Kirchgeorg, S.P. Albu, et al., Transport properties of single TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 1–5. doi:10.1063/1.4826640.
- [43] P.T. Hsiao, Y.J. Liou, H. Teng, Electron transport patterns in TiO<sub>2</sub> nanotube arrays based dye-sensitized solar cells under frontside and backside illuminations, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 15018–15024. doi:10.1021/jp202681c.
- [44] D. Regonini, A. Schmidt, C.G. Aneziris, T. Graule, F.J. Clemens, Impact of the Anodizing Potential on the Electron Transport Properties of Nb-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Electrochim. Acta.* 169 (2015) 210–218. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.070.

- [45] K.B. Subila, G. Kishore Kumar, S.M. Shivaprasad, K. George Thomas, Luminescence Properties of CdSe Quantum Dots: Role of Crystal Structure and Surface Composition, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2774–2779. doi:10.1021/jz401198e.
- [46] L. Sun, Z.Y. Koh, Q. Wang, PbS quantum dots embedded in a ZnS dielectric matrix for bulk heterojunction solar cell applications, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4598–4604. doi:10.1002/adma.201301544.
- [47] Z. Zhou, S. Yuan, J. Fan, Z. Hou, W. Zhou, Z. Du, et al., CuInS<sub>2</sub> quantum dot-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod array photoelectrodes: synthesis and performance optimization, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 652. doi:10.1186/1556-276X-7-652.
- [48] J. Tian, Q. Zhang, L. Zhang, R. Gao, L. Shen, S. Zhang, et al., ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocable structured photoelectrodes for CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells, *Nanoscale*. 5 (2013) 936–943. doi:10.1039/C2NR32663A.
- [49] F. Liu, Z. Jin, J. Zhu, Y. Xu, L. Zhou, S. Dai, Modified surface loading process for achieving improved performance of the quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Phys. Lett.* 653 (2016) 173–177. doi:10.1016/j.cplett.2016.04.089.
- [50] J.H. Bang, P. V. Kamat, Quantum Dot Sensitized Solar Cells . A Tale of Two Semiconductor, *ACS Nano*. 3 (2009) 1467–1476.
- [51] S. Wageh, Raman and photoluminescence study of CdSe nanoparticles capped with a bifunctional molecule, *Phys. E*. 39 (2007) 8–14. doi:10.1016/j.physe.2006.12.003.
- [52] V.M. Dzhagan, M. Ya Valakh, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Y. Kuchmiy, D.R.T. Zahn, Size effects on Raman spectra of small CdSe nanoparticles in polymer films., *Nanotechnology*. 19 (2008) 305707. doi:10.1088/0957-4484/19/30/305707.
- [53] Y.T. Nien, B. Zaman, J. Ouyang, I.G. Chen, C.S. Hwang, K. Yu, Raman scattering for the size of CdSe and CdS nanocrystals and comparison with other techniques, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4522–4524. doi:10.1016/j.matlet.2008.08.023.
- [54] C.A. Grimes, G.K. Mor, TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, 2009. doi:10.1007/978-1-4419-0068-5.
- [55] D.A. Hines, M.A. Becker, P. V Kamat, Photoinduced Surface Oxidation and Its Effect on the Exciton Dynamics of CdSe Quantum Dots, (2012).
- [56] Z.H. Sun, H. Oyanagi, M. Uehara, K. Yamashita, a Fukano, H. Maeda, In-situ EXAFS study of nucleation process of CdSe nanocrystals, *J. Phys. Conf. Ser.* 190 (2009) 12120. doi:10.1088/1742-6596/190/1/012120.
- [57] H. Bin Li, J. Zhang, Y. Wu, J.L. Jin, Y.A. Duan, Z.M. Su, et al., Theoretical study and design of triphenylamine-malononitrile-based p-type organic dyes with different  $\pi$ -linkers for dyes-sensitized solar cells, *Dye. Pigment.* 108 (2014) 106–114. doi:10.1016/j.dyepig.2014.04.029.
- [58] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, Impedance spectroscopy: A general introduction



- and application to dye-sensitized solar cells, in: K. Kalyanasundaram (Ed.), *Dye. Sol. Cells*, EPFL Press, 2010: pp. 1–98.
- [59] N.W. Duffy, L.M. Peter, R.M.G. Rajapakse, K.G.U. Wijayantha, A novel charge extraction method for the study of electron transport and interfacial transfer in dye sensitised nanocrystalline solar cells, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 658–662.
- [60] G. Schlichthörl, S.Y. Huang, J. Sprague, a J. Frank, Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 8141–8155. doi:10.1021/jp9714126.
- [61] L. Dloczik, O. Ieperuma, I. Lauermaun, L.M. Peter, E. a. Ponomarev, G. Redmond, et al., Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 10281–10289. doi:10.1021/jp972466i.
- [62] X. Wang, S. Karanjit, L. Zhang, H. Fong, Q. Qiao, Z. Zhu, Transient photocurrent and photovoltage studies on charge transport in dye sensitized solar cells made from the composites of TiO<sub>2</sub> nanofibers and nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 2009–2012. doi:10.1063/1.3560057.
- [63] I. Hwang, C.R. McNeill, N.C. Greenham, Drift-diffusion modeling of photocurrent transients in bulk heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). doi:10.1063/1.3247547.
- [64] A. Furube, Z. Wang, K. Sunahara, K. Hara, R. Katoh, Femtosecond Diffuse Reflectance Transient Absorption for Dye-Sensitized Solar Cells under Operational Conditions : Effect of Electrolyte on Electron Injection, *J. Am. Chem. Soc. Commun.* 132 (2010) 6614–6615.
- [65] N. Guijarro, T. Lutz, T. Lana-Villarreal, F. O’Mahony, R. Gomez, S. a. Haque, Toward Antimony Selenide Sensitized Solar Cells: Efficient Charge Photogeneration at spiro -OMeTAD/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Metal Oxide Heterojunctions, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1351–1356. doi:10.1021/jz3004365.
- [66] D. Kuciauskas, J.E. Monat, R. Villahermosa, H.B. Gray, N.S. Lewis, J.K. Mccusker, Transient Absorption Spectroscopy of Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes Adsorbed onto Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes, *Transition.* (2002) 9347–9358.
- [67] H.C. Leventis, S.A. Haque, Control of charge recombination at nanostructured quantum-dot sensitized TiO<sub>2</sub> interfaces employing a multi-step redox cascade, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1176–1179. doi:10.1039/b911527g.
- [68] E. Ghadiri, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Gr??tzl, J.E. Moser, Ultrafast charge separation dynamics in opaque, operational dye-sensitized solar cells revealed by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–13. doi:10.1038/srep24465.

- [69] M.I. Dar, M. Franckevičius, N. Arora, K. Redeckas, M. Vengris, V. Gulbinas, et al., High photovoltage in perovskite solar cells: New physical insights from the ultrafast transient absorption spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 683 (2017) 211–215. doi:10.1016/j.cplett.2017.04.046.
- [70] K. Tvrđy, P. V Kamat, Substrate Driven Photochemistry of CdSe Quantum Dot Films : Charge Injection and Irreversible Transformations on Oxide Surfaces †, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2010) 3765–3772.
- [71] A. Yella, C.L. Mai, S.M. Zakeeruddin, S.N. Chang, C.H. Hsieh, C.Y. Yeh, et al., Molecular engineering of push-pull porphyrin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells: The role of benzene spacers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 2973–2977. doi:10.1002/anie.201309343.
- [72] D.W. de Quilettes, S.M. Vorpahl, S.D. Stranks, H. Nagaoka, G.E. Eperon, M.E. Ziffer, et al., Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells, *Science* (80-. ). 348 (2015) 683–686. doi:10.1126/science.aaa5333.
- [73] Keywords. Glossary of TEM Terms, JEOL, (2017).  
[https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search\\_result.html?keyword=HAADF-STEM](https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=HAADF-STEM).

## CAPITULO 3

---

### Objetivos de la Tesis

#### 3.1 *Objetivo general*

En la presente tesis se estudiaron fotoánodos de celdas solares sensibilizadas con Qdots. Estas celdas solares pertenecen a celdas de 3° generación, que están en etapas de desarrollo. Se plantea el siguiente objetivo general como motor de búsqueda para este proyecto:

***Mejorar la eficiencia de conversión de energía solar de materiales híbridos nanoestructurados, con potencial aplicación en el desarrollo de celdas solares, mediante una optimización detallada de las condiciones de síntesis, preparación y caracterización de nanotubos de  $TiO_2$  decorados con nanocristales de sales binarias de metales de transición, puntos cuánticos o Quantum Dots.***

#### 3.2 *Objetivos específicos*

Se plantearon una serie de objetivos específicos que involucran en una primera etapa la preparación-síntesis de arreglos nanotubulares de dióxido de titanio y la preparación de suspensiones coloidales de Qdots. Posteriormente se propone la preparación de materiales híbridos incluyendo estos dos subsistemas y su caracterización mediante diversas metodologías.

- **OBJETIVO ESPECÍFICO 1:** Sintetizar suspensiones coloidales de puntos cuánticos (puntos cuánticos de CdSe y  $CuInS_2$ ).
- **OBJETIVO ESPECÍFICO 2:** Preparación de nanotubos de  $TiO_2$  y modificarlos con los puntos cuánticos previamente sintetizados.

- **OBJETIVO ESPECÍFICO 3:** Caracterizar la morfología y distribución de cubrimiento/adsorción de los materiales híbridos previamente preparados (Objetivo específico 2).
- **OBJETIVO ESPECÍFICO 4:** Caracterizar la respuesta ESPECTROELECTROQUÍMICA (rango espectral, eficiencias de conversión, cubrimientos superficiales, adsorción, etc.) y FOTOELECTROQUÍMICA (cinéticas de transferencia de carga, espectros de acción, cuantificación de band-gaps, etc.) de los materiales híbridos previamente preparados (Objetivo específico 2).
- **OBJETIVO ESPECIFICO 5:** Cuantificar y evaluar los parámetros típicos relativos a la eficiencia de conversión de energía lumínica y la estabilidad de los materiales híbridos previamente preparados (Objetivo específico 2).



Xul Solar, *Vuell Villa* (1936)

# Parte II

Resultados obtenidos



# CAPITULO 4

---

## Síntesis y caracterización de nanotubos de $\text{TiO}_2$

*En este capítulo se detalla la metodología de síntesis y la caracterización de arreglos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por anodización electroquímica del titanio. Se explica el mecanismo a nivel microscópico del anodizado electroquímico del titanio y la causa de la morfología tan particular que adopta el  $\text{TiO}_2$  en presencia de fluoruros en el electrolito. Se analizan distintas estrategias para eliminar el problema de la formación de “nanograss” sobre los nanotubos, el cual es básicamente una membrana que tapa las bocas de los nanotubos.*

### *4.1 Obtención de nanotubos de $\text{TiO}_2$ por el proceso de anodización electroquímica.*

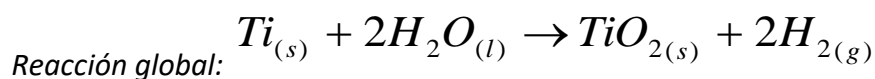
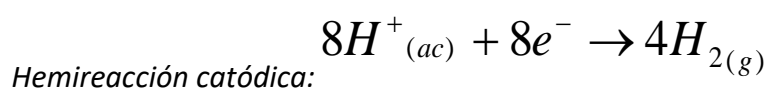
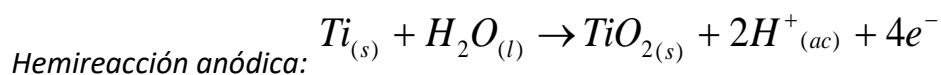
Los arreglos nanotubulares altamente ordenados y verticalmente orientados, obtenidos por anodización potencioestática del titanio, constituyen un material que ofrece un área superficial grande y es actualmente utilizado para diversas aplicaciones tales como ruptura fotoelectroquímica del agua [1], y en dispositivos fotovoltaicos como el caso de las celdas solares sensibilizadas con Qdots [2]. Tal como se explicó en el capítulo 2 además de actuar como soporte de los Qdots para la obtención de los fotoánodos de dichas celdas solares, el gran ordenamiento de estas estructuras hace que los nanotubos actúen como excelentes caminos de percolación para la transferencia de carga entre interfaces.

Los diversos parámetros involucrados en el proceso de anodizado electroquímico, tales como el potencial aplicado, el tiempo de anodizado, concentración de fluoruros o agua en el electrolito y temperatura entre otros, permiten controlar las características geométricas de los arreglos nanotubulares obtenidos, es decir el diámetro de las bocas de los tubos, el espesor de las paredes y la altura de los nanotubos lo cual permite obtener un material con características específicas [3].

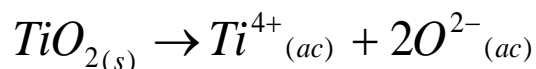
#### 4.2 Mecanismo de formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>

La formación de los arreglos nanotubulares de TiO<sub>2</sub> en electrolitos que contienen fluoruros (Figura 1) es el resultado de tres procesos que ocurren simultáneamente [2].

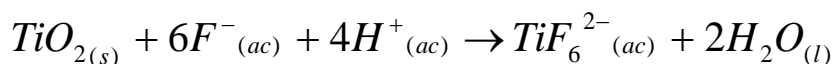
##### 1) Oxidación de titanio asistida por el campo eléctrico:



##### 2) Disolución de iones titanio asistida por el campo eléctrico:

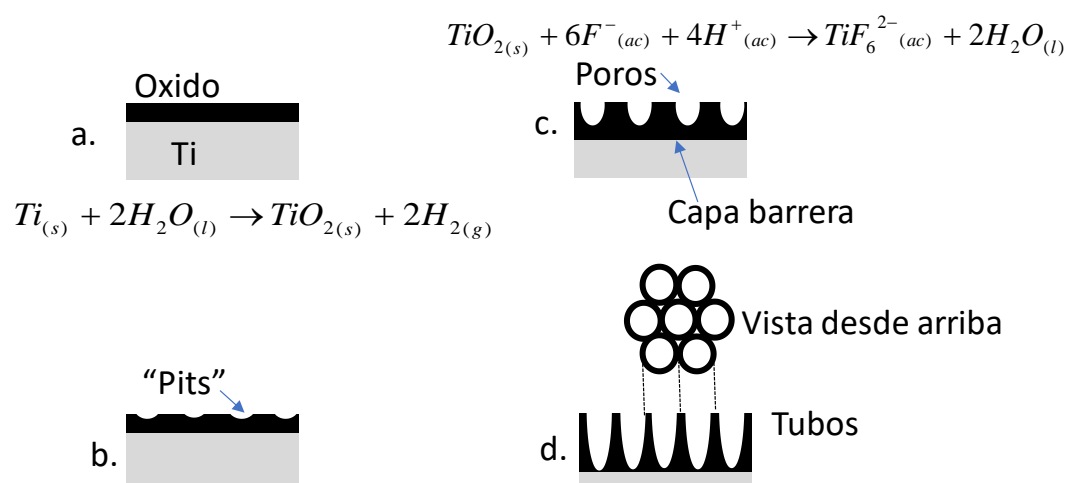


##### 3) Disolución química de iones de titanio en el electrolito por acomplejamiento de los mismos con iones fluoruro:



Ante la aplicación de potencial entre los dos electrodos, los electrones comienzan a circular desde el ánodo al cátodo, dejando los átomos superficiales del titanio expuestos al oxígeno gaseoso disuelto o a oxígeno del agua en el electrolito. Los átomos metálicos comienzan a reaccionar con el oxígeno y pasan a formar parte de la capa de óxido. En solventes orgánicos viscosos como el etilenglicol, la difusión del oxígeno es más difícil que en solventes acuosos con lo cual se reduce la tendencia a la formación del óxido. Los electrones por otra parte, cuando llegan al cátodo reaccionan con los átomos de hidrógeno del agua o iones hidrógeno presentes en el electrolito y los reducen para formar H<sub>2</sub> gaseoso.





*Figura 1: Esquema del mecanismo de formación de la membrana nanotubular de  $TiO_2$  por anodización electroquímica en presencia de fluoruros en el electrolito.*

La Figura 1 muestra un esquema de la formación de los nanotubos de  $TiO_2$ . Luego de la formación inicial de una capa de  $TiO_2$  compacta (Figura 1a), el gran campo eléctrico generado a través de la película pasivante de  $TiO_2$  promueve la polarización de los enlaces Ti-O formados hasta que se debilitan y se rompen, generando la disolución parcial del óxido en algunos puntos de la superficie de la película compacta. Estos pequeños "pits" o pocitos que se forman por la disolución asistida por campo eléctrico (Figura 1b) actúan como centros a partir de los cuales se forman los poros que luego evolucionarán en los tubos. El crecimiento de los tubos ocurre debido a la migración de la barrera metal-óxido en las bases de los poros hacia el interior del metal (Figura 1c); esto debido a que permanentemente está ocurriendo tanto la formación del óxido en la interface metal-semiconductor como la disolución del mismo en la interface semiconductor-electrolito. En el primer estadio del anodizado, la disolución que predomina es la asistida por campo eléctrico debido al pequeño espesor inicial de la capa de óxido pero luego empieza a cobrar importancia la disolución química del mismo

por la presencia de los iones fluoruro (Figura 1c). Finalmente, la velocidad de crecimiento del óxido en la interfaz metal/óxido y la de disolución del mismo en la interfaz base del poro/electrolito se igualan con lo cual el espesor de la barrera de óxido se mantiene constante mientras que se mueve más y más hacia el interior del metal, aumentando la profundidad del poro (Figura 1d). En otras palabras, el espesor de la película de óxido nanotubular deja de crecer cuando la velocidad de disolución química del óxido en las bocas de los tubos se iguala a la velocidad de migración de la interfaz metal/óxido hacia el interior del metal, en la base de los tubos.

Típicamente el espesor de pared de los nanotubos va desde 5 a 30 nm, el diámetro de las bocas de 20 a 350 nm y la longitud de 0,2 a 1000  $\mu\text{m}$ . La relación de aspectos, que se define como el cociente entre la longitud de los nanotubos y el diámetro externo de las bocas, puede variar entre 10 y 20000 aproximadamente con la correcta selección de variables de anodizado. Por ejemplo, un aumento en el potencial aplicado o en el tiempo de anodizado o por otro lado una disminución en la cantidad de agua en la solución electrolítica, producen un aumento en el espesor de las películas de óxido nanotubular, es decir que se obtienen nanotubos más largos. En cuanto al diámetro de las bocas de los nanotubos, éste aumenta a medida que aumenta el tiempo de anodizado o bien se incrementa la concentración de fluoruros en la solución electrolítica. Cabe mencionar que resulta difícil lograr el control exclusivo de cada una de las dimensiones antes mencionadas en forma independiente ya que cuando se modifica una variable del anodizado, por lo general cambian tanto el largo de los nanotubos así como también el diámetro de sus bocas y espesor de paredes [2].

### *4.3 Síntesis y caracterización de películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>*

#### **4.3.1 Materiales y reactivos empleados**

Los reactivos empleados para la síntesis de nanotubos de TiO<sub>2</sub> fueron láminas de Titanio de 0,63 mm de espesor, Etilenglicol (Proanálisis, Dorwil), Fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F Proanálisis, Ciccarelli) y agua MILLI-Q.

#### **4.3.2 Procedimiento**

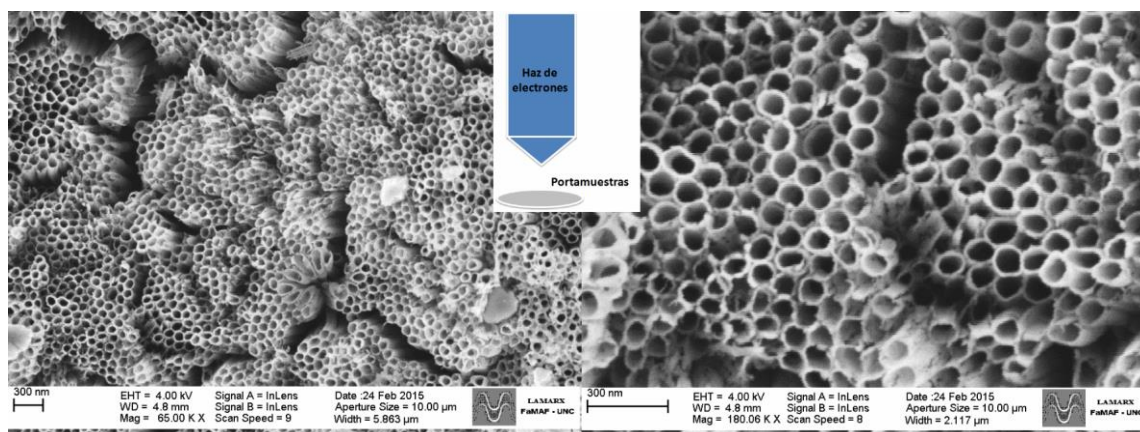
El anodizado se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado en [4] el cual se basó en procedimientos similares a los detallados en [2]. Antes del anodizado se pulen las láminas de titanio con lija al agua (N° 2000) para remover el óxido que se

forma espontáneamente en la superficie del metal y alisar la superficie. Posteriormente las láminas se lavan progresivamente en ultrasonido empleando baños de isopropanol, acetona, etanol y agua ultrapura, durante cinco minutos en cada solvente y en ese orden con el objetivo de remover impurezas de diferente polaridad que pueden estar adheridas a la superficie del titanio. Finalmente, las láminas son secadas con flujo de N<sub>2</sub>. El anodizado se lleva a cabo en una celda de dos electrodos rodeada por una camisa de agua termostatzada con un baño térmico para controlar la temperatura durante toda la síntesis. La lámina de titanio se conecta como electrodo de trabajo o ánodo y un electrodo de oro o platino sirve como cátodo o contraelectrodo. Típicamente se polariza la celda con un potencial de 40 V durante 2 hs utilizando como electrolito una solución con 4% P/P de agua ultrapura y 0,3% P/P de NH<sub>4</sub>F disueltos en etilenglicol. El anodizado se lleva a cabo a 24 °C y bajo agitación constante con un buzo magnético. Luego del anodizado, la membrana de (titanio/nanotubos de TiO<sub>2</sub>) se enjuaga con metanol durante 4 minutos en ultrasonido y posteriormente se deja secar en aire. Finalmente, las membranas se someten a un tratamiento térmico para convertir la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> a anatasa, en atmósfera de aire a 400 °C durante 4 hs.

La caracterización morfológica se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM, Sigma). También se tomaron micrografías usando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM JEOL 2010) y de resolución atómica (JEOL ARM 200F). Las medidas de los diámetros de las bocas de los nanotubos y de la longitud de los mismos desde las micrografías SEM obtenidas se realizaron empleando el software Image J. Por otro lado, el procesamiento de las imágenes de TEM se realizó con el Software Gatan, para medir las distancias interplanares y realizar los filtrados correspondientes.

### 4.3.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución de las superficies obtenidas.

La microscopía electrónica de barrido nos permite visualizar la morfología de las membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Se puede visualizar la superficie desde arriba con lo cual se pueden observar las bocas de los nanotubos, como se muestra en la Figura 2 y se puede determinar su diámetro. Por otra parte, se puede realizar un corte en alguno de los extremos de la membrana de titanio y orientar el portamuestras de tal forma de que quede paralelo al haz de electrones. Con esta última configuración se puede determinar el largo de los nanotubos, como se observa en la Figura 3. Los nanotubos obtenidos poseen un diámetro de  $(85 \pm 5)$  nm, una longitud de  $(4,7 \pm 0,1)$   $\mu\text{m}$  y un espesor de pared de alrededor de 9 nm.



*Figura 2: Dos magnificaciones diferentes de una superficie de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenida. Micrografías obtenidas con el portaceldas perpendicular al haz de electrones.*



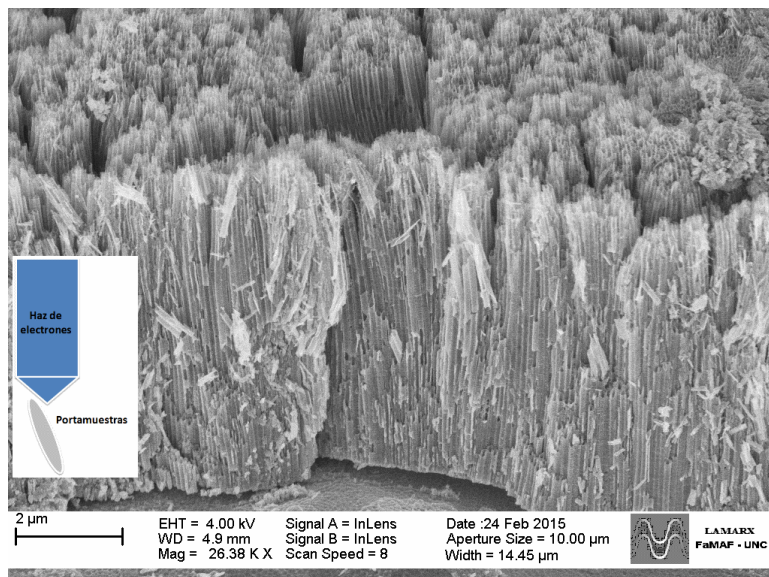


Figura 3: Superficie de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenida. Micrografía obtenida con el portaceldas paralelo al haz de electrones.

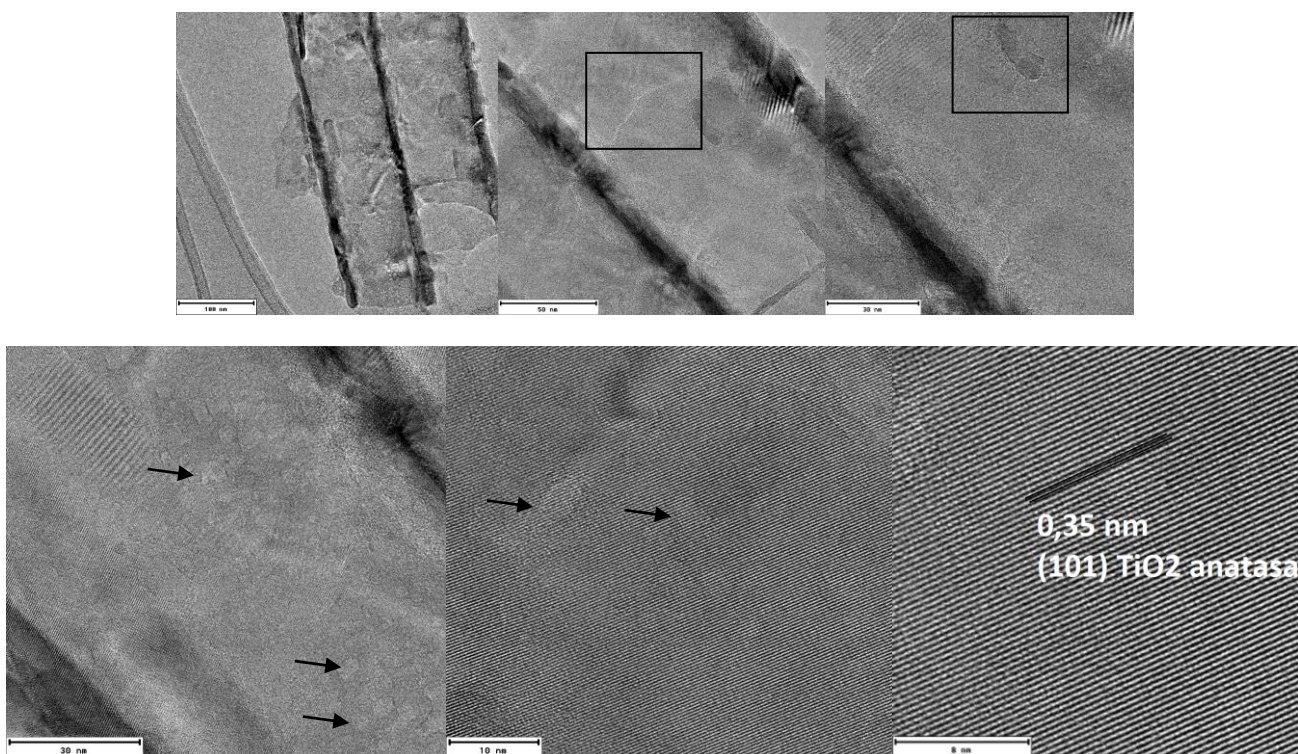
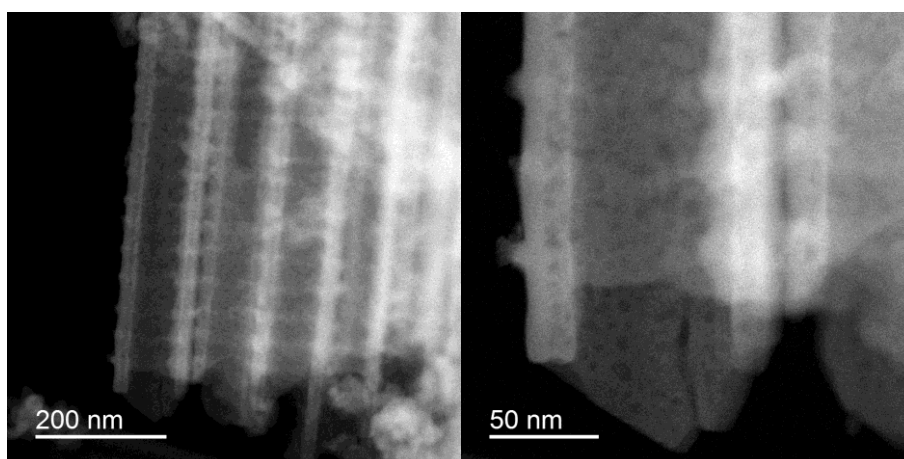


Figura 4: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de fragmentos de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos. Las flechas indican las zonas porosas de las paredes de los nanotubos. Un defecto/borde se encuentra encuadrado.

Por otra parte, los nanotubos obtenidos fueron caracterizados por microscopía de transmisión de alta resolución o HRTEM. Las micrografías tomadas a diferentes magnificaciones se muestran en la Figura 4. Pueden observarse en primer lugar que los nanotubos poseen zonas más claras en donde las paredes de los mismos son más delgadas, lo cual equivale a decir que las paredes de los tubos presentan poros. Además, pueden observarse bordes de grano, indicando que las paredes de los tubos obtenidos son policristalinas y además presentan defectos. Uno de los planos cristalinos que pueden ser detectados a partir de las mediciones de las distancias interplanares en las imágenes de resolución atómica es el 101 correspondiente a  $\text{TiO}_2$  anatasa.

En la Figura 5 se observan micrografías tomadas en el modo “High-angle annular dark-field imaging (HAADF)” del STEM de resolución atómica de una muestra de fragmentos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . En las mismas también pueden observarse los poros en las paredes de los tubos, en este caso se observan en forma de manchas oscuras a lo largo de las paredes de los tubos. Además, puede observarse que los tubos están conformados por un patrón de anillos. Ya ha sido reportado en bibliografía la formación de dichas estructuras anulares en la superficie de los tubos, debido a principalmente voltajes aplicados fluctuantes o corrientes variables durante la síntesis [5–7].



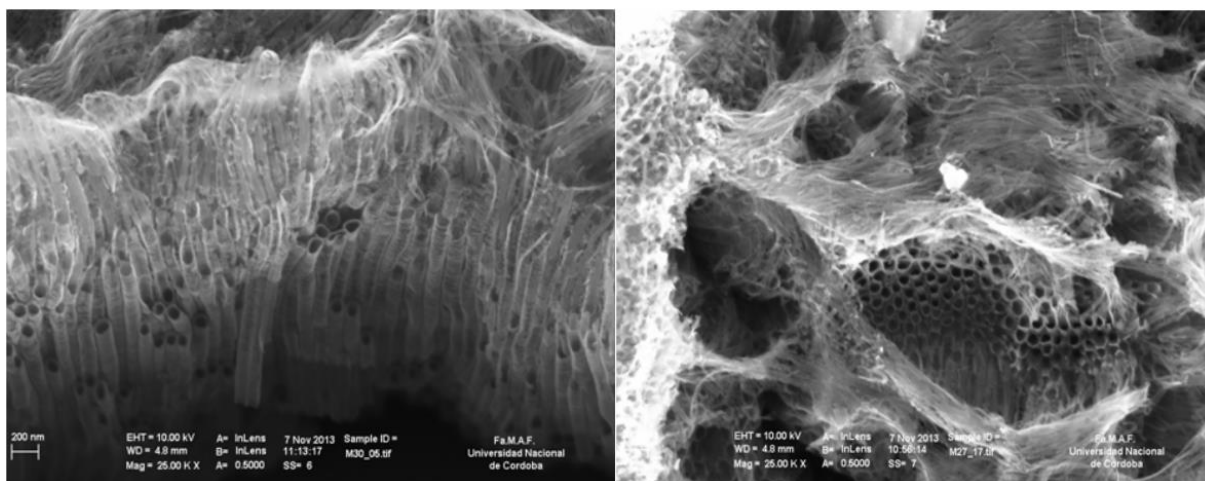
---

*Figura 5: Micrografías tomadas en el modo “High-angle annular dark-field imaging (HAADF)” del STEM de resolución atómica de fragmentos de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos.*

---

#### 4.4 ¿Cómo resolver el problema del “Nanograss”?

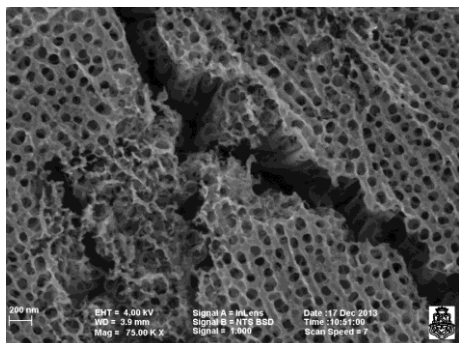
Los primeros intentos de síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  resultaron en nanotubos defectuosos en las partes de las bocas, como se muestra en la Figura 6.



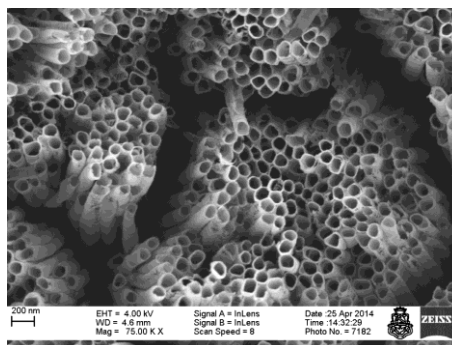
*Figura 6: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  recubiertos por la membrana de “nanograss”.*

En bibliografía se han reportado casos similares, explicando que esta capa irregular que recubre las bocas de los tubos de  $\text{TiO}_2$  está formada justamente por las bocas de los tubos que debido a la exposición extendida al electrolito conteniendo fluoruro, se disolvieron excesivamente en esa zona principalmente [8,9]. El problema principal de esta capa es que, al estar tapadas las bocas de los nanotubos, disminuye notablemente el área superficial disponible para la adsorción de los Qdots, con lo cual la eficiencia de aprovechamiento de la luz solar para generar energía eléctrica se vería sumamente afectada. Es por ello se intentó buscar diferentes formas para evitar la formación o para remover este “nanograss”.

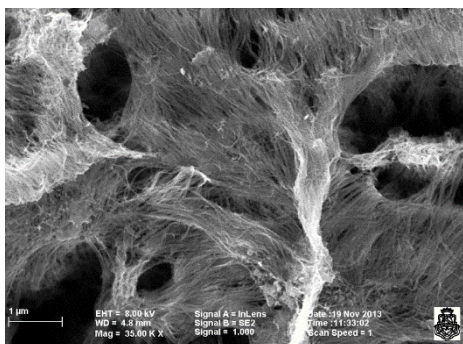




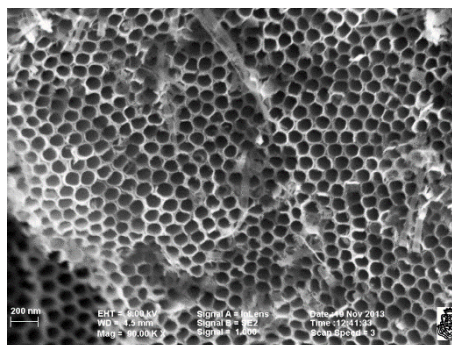
**Agua 10% P/P  
Sin sonicar**



**Agua 10% P/P  
Síntesis completa llevada a cabo en  
el ultrasonido**



**Agua 4% P/P  
Sin sonicar**



**Agua 4% P/P  
Enjuagando 4 minutos en  
ultrasonido al final de la síntesis**

*Figura 7: Micrografías SEM de películas de  $TiO_2$  obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis.*

Lo primero que se probó fue disminuir la cantidad de agua del electrolito con lo cual la movilidad de los iones fluoruro se vería reducida, disminuyendo de esa forma la disolución química del óxido [9]. Por otro lado también se intentó remover la capa de “nanograss” en forma mecánica mediante el ultrasonido como se sugiere en [2]. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 7.

En base a los resultados obtenidos, se concluye que la mejor forma para llevar a cabo la síntesis de nanotubos de  $TiO_2$  por anodización electroquímica en forma reproducible es empleando 4% P/P de agua en el electrolito y enjuagando la superficie obtenida con etanol en ultrasonido durante 4 minutos al final de la síntesis.



#### 4.5 Conclusiones generales del Capítulo 4

El anodizado electroquímico del titanio llevado a cabo en un electrolito conteniendo fluoruros lleva a la obtención de membranas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> altamente ordenadas y de gran área superficial. Ajustando los distintos parámetros del anodizado se pueden controlar las dimensiones y características de los nanotubos obtenidos. Seleccionando un conjunto de parámetros experimentales se obtuvieron en forma reproducible, membranas de nanotubos estables. El enjuague final de las membranas luego del anodizado en etanol en ultrasonido es crucial para obtener nanotubos de bocas destapadas.

Las membranas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> sintetizadas fueron empleadas para la obtención de los fotoánodos que se estudiaron a lo largo del presente trabajo de tesis.

#### 4.6 Bibliografía del Capítulo 4

- [1] H. Han, S. Kment, A. Goswami, O. Haderka, R. Zboril, Directly grown TiO<sub>2</sub> nanotubes on carbon nanofibers for photoelectrochemical water splitting, *MRS Adv.* 1 (2016) 3145–3150. doi:10.1557/adv.2016.401.
- [2] C.A. Grimes, G.K. Mor, Chapter 1: Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Electrochemical Anodization: Four Synthesis Generations, in: *TiO<sub>2</sub> Nanotub. Arrays*, Springer Science + Business Media, New York, 2009: pp. 1–66. doi:10.1007/978-1-4419-0068-5.
- [3] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 2100–2102. doi:10.1002/anie.200462459.
- [4] M.F. Torresan, A.M. Baruzzi, R.A. Iglesias, Thermal annealing of photoanodes based on CdSe Qdots sensitized TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 202–208. doi:10.1016/j.solmat.2016.06.015.
- [5] F. Riboni, N.T. Nguyen, S. So, P. Schmuki, Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube formation and properties, *Nanoscale Horiz.* 1 (2016) 445–466. doi:10.1039/C6NH00054A.
- [6] D. Guan, P.J. Hymel, Y. Wang, Growth mechanism and morphology control of double-layer and bamboo-type TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodic oxidation, *Electrochim. Acta.* 83 (2012) 420–429. doi:10.1016/j.electacta.2012.08.036.
- [7] S.P. Albu, D. Kim, P. Schmuki, Growth of aligned TiO<sub>2</sub> bamboo-type nanotubes and highly ordered nanolace, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 1916–1919. doi:10.1002/anie.200704144.

- [8] D. Kim, A. Ghicov, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1835–1838. doi:10.1016/j.elecom.2008.09.029.
  
- [9] J.H. Lim, J. Choi, Titanium oxide nanowires originating from anodically grown nanotubes: The bamboo-splitting model, *Small.* 3 (2007) 1504–1507. doi:10.1002/smll.200700114.

# CAPITULO 5

## Síntesis y caracterización de Qdots

*En este capítulo se explica en mayor detalle la naturaleza de los Qdots. Se detallan los procedimientos para llevar a cabo la síntesis y purificación de Qdots de CdSe y de CuInS<sub>2</sub> y se exponen los resultados de la caracterización que se llevó a cabo de los mismos empleando diferentes técnicas.*

### 5.1 ¿Qué son los puntos cuánticos o Qdots?

Como ya se mencionó en el capítulo 2, los Qdots son partículas cristalinas inorgánicas semiconductoras en general con forma esférica y diámetros que van desde los 2 a los 50 nm lo cual implica que están formados por cientos a miles de átomos. Desde la perspectiva de los químicos, los Qdots son como moléculas grandes y desde la perspectiva de los físicos son semiconductores pequeños. De hecho, los mismos poseen propiedades físicas que son intermedias entre lo que es un cristal masivo y una molécula (Figura 1). Las propiedades particularmente diferenciadas del material masivo de estos nanocristales han abierto distintas posibilidades para su aplicación en el desarrollo de LEDs (del inglés, Light Emission Diodes), celdas solares y marcadores fluorescentes en sistemas biológicos [1–7].

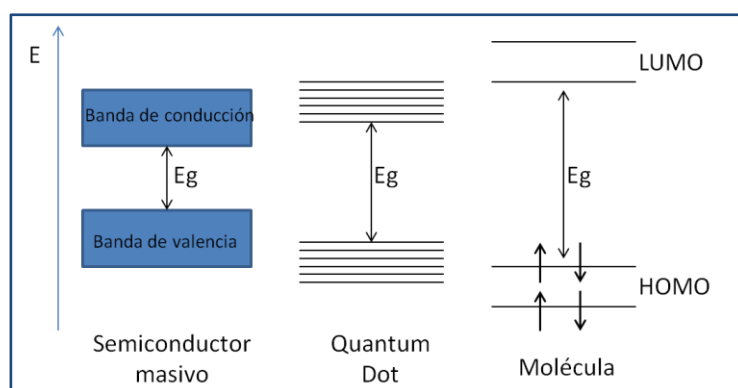
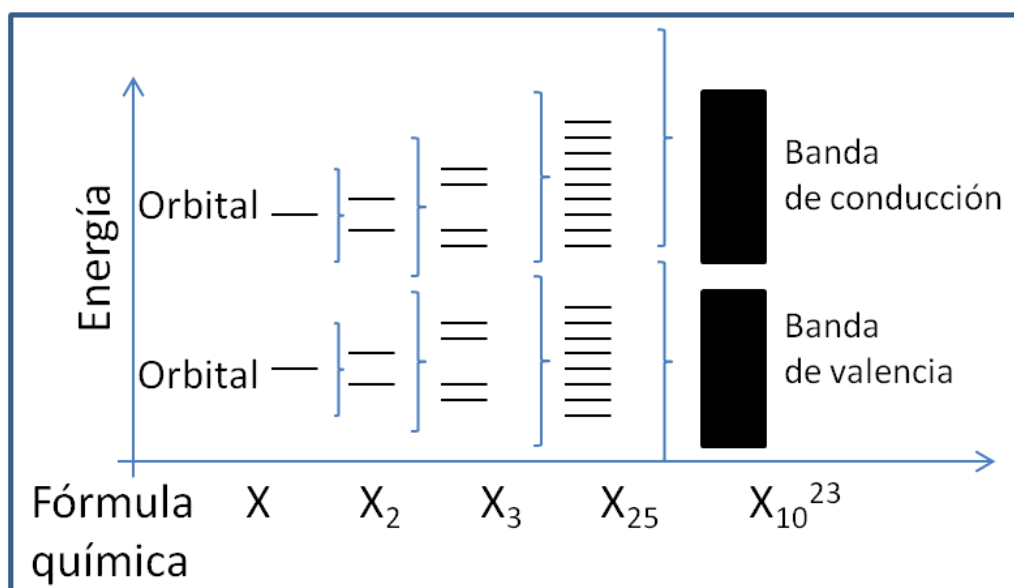


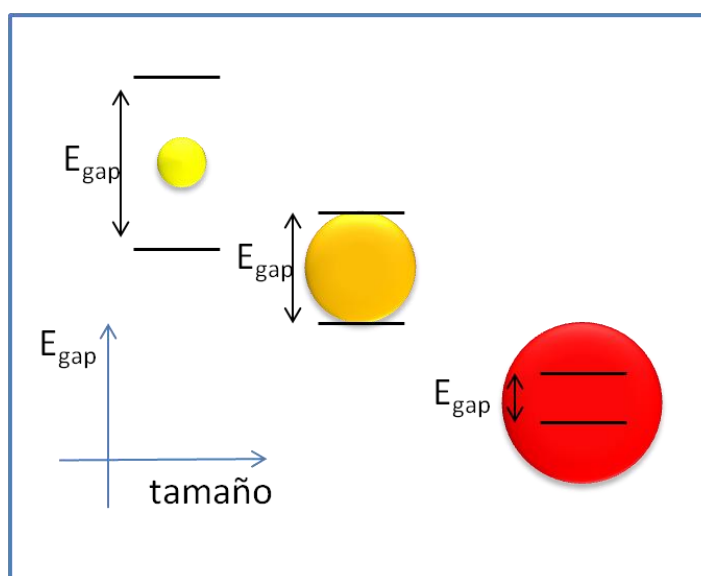
Figura 1: Esquema energético de un semiconductor masivo, un Qdot y una molécula.

Existen dos perspectivas fundamentales desde donde se ha encarado el estudio de la fotofísica de estas partículas. En primer lugar, está la perspectiva “bottom-up” en la cual las propiedades de los Qdots más grandes se construyen a partir de la adición secuencial de átomos individuales al corazón de la partícula. Básicamente, lo que se hace es combinar orbitales atómicos de los átomos constituyentes, lo cual da lugar a una distribución continua de estados de energía, conocida como bandas de energía (Figura 2). La banda desocupada de menor energía se conoce como banda de conducción y la de mayor energía ocupada es la de valencia. Estas bandas están separadas por la región energética en donde no existen bandas de energía ni niveles, el “band gap”. Por otro lado, está la perspectiva “top-down” en la cual las propiedades de los cristales más grandes son modificadas al disminuir el tamaño de los mismos.



*Figura 2: Esquema que ilustra la formación de las bandas de energía a partir de la combinación de orbitales atómicos para un elemento hipotético M. A medida que el número de átomos de la especie aumenta, el espaciado entre los niveles de energía disminuye. Cuando el cristal ya es lo suficientemente grande, los niveles de energía pueden ser tratados como bandas de energía continuas en lugar de niveles discretos.*

Esta última aproximación ha servido como punto de partida para lo que fueron los primeros estudios de tipo teóricos y de cálculos de las propiedades de estas partículas ya que se partió de analogías con sistemas mecanocuánticos conocidos como la partícula en caja [8]. La mayor consecuencia del pequeño tamaño de los Qdots es el límite físico que imparte la condición de contorno para las funciones de onda tanto de los electrones como de los huecos o vacancias electrónicas que se pueden generar bajo iluminación [9].



*Figura 3: Dependencia en la energía del band gap con el tamaño de los Qdots.*

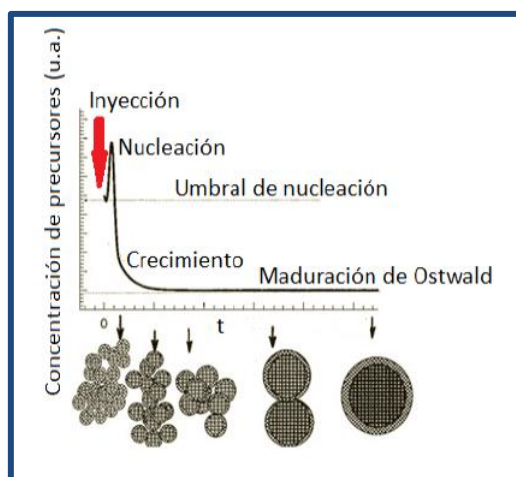
En analogía al modelo mecanocuántico de partícula en caja, esta condición de contorno resulta en la cuantización de los niveles de energía. Así, a diferencia de los semiconductores masivos que poseen una distribución continua de niveles energéticos, cuando se reducen las dimensiones del material hasta llegar a lo que son los puntos cuánticos, los niveles de energía se vuelven discretos. Cuando los electrones y huecos están confinados juntos, existe una atracción coulombica entre ambos y pueden estar ligados formando una quasi-partícula que se denomina excitón. Los efectos entonces del llamado confinamiento cuántico, se vuelven importantes cuando el tamaño del nanocrystal alcanza la escala de tamaño del excitón o lo que se conoce como el radio de Bohr del excitón. Se requiere un mínimo de tamaño de Qdots para observar efectos de

confinamiento cuántico, lo cual varía significativamente para cada tipo de material, desde 2,2 nm en ZnS a 60 nm en InSb [10]. Básicamente, cuando disminuye el tamaño de los Qdots, el efecto de confinamiento es mayor, con lo cual hay una redistribución de niveles energéticos que resulta en la modificación de la energía del band gap. A medida que menores son los nanocristales mayor es la energía del band gap (Figura 3).

## 5.2 *QDots de CdSe*

### 5.2.1 **Fundamentos de la síntesis de Qdots coloidales de CdSe por inyección en caliente**

Existen diversos métodos utilizados para la síntesis de puntos cuánticos de CdSe. En particular, uno de los más utilizados es el de inyección en caliente o “Hot Injection Method” [11–13]. En la Figura 4, se muestra un gráfico que representa la variación de la concentración de precursores en función del tiempo de reacción en el cual se resumen las diferentes etapas de formación de los nanocristales. Este método consiste en la inyección de un precursor de selenio que se encuentra a temperatura ambiente a un precursor de cadmio preparado en un reactor a alta temperatura ( $\sim 230^{\circ}\text{C}$ ). Estos precursores se forman por la reacción entre el metal u óxido metálico correspondiente con agentes acomplejantes o estabilizantes que son básicamente surfactantes orgánicos. En un primer instante se produce la descomposición térmica de los precursores y cuando se alcanza una concentración crítica de precursores libres se produce la formación de núcleos o semillas de los nanocristales de CdSe. El concepto de umbral de nucleación hace referencia a la nucleación rápida que ocurre luego de que cierta concentración de monómero sobrepasa un cierto valor. Este concepto fue originalmente propuesto por La Mer et. al [9,14,15].



*Figura 4. Esquema de la concentración de precursores en función del tiempo de síntesis indicando las diferentes etapas que ocurren.*

La inyección de un precursor frío sobre otro caliente, sumada a la nucleación, genera un “shock” térmico. La disminución en la temperatura de la mezcla de reacción resulta fundamental para que el proceso de nucleación se detenga y solo se dé el crecimiento de los núcleos ya formados para que se logren muestras de nanocristales altamente monodispersas y de buena calidad. Más adelante, en la sección de caracterización de los Qdots obtenidos hablaremos de lo que significa buena calidad en materia de Qdots. Los núcleos formados crecen en función del tiempo de reacción. La velocidad de crecimiento está gobernada por el transporte y descomposición térmica de los precursores organometálicos, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Thomson en el contexto del modelo de crecimiento controlado por difusión [16]. Particularmente en esta síntesis, se logran dispersiones de nanocristales altamente monodispersas por tres cuestiones fundamentales. En primer lugar, debido a la separación temporal entre la nucleación y el crecimiento debido al “shock” térmico luego de la inyección. Como consecuencia de dicha separación temporal, no se producen nuevos núcleos de los que se generaron rápidamente en el instante inicial de la inyección. Por otra parte, el madurado de Ostwald, que es un proceso termodinámicamente favorable y consiste en la disolución de las partículas de menores tamaños debido al alto potencial químico y tensión superficial de las mismas con un consecuente crecimiento de las partículas más grandes continúan su crecimiento a expensas de las anteriores, se ve ralentizado en este

tipo de síntesis. Las causas son la presencia de una alta concentración de agentes estabilizantes y a la alta temperatura de síntesis durante el crecimiento de las partículas, con lo cual, durante el crecimiento, prevalece una alta concentración de precursores libres que pueden intercambiarse de una partícula a otra. Por último, se propone que en este tipo de síntesis ocurre el fenómeno de enfoque o “focusing” en el tamaño de las partículas [12,17,18], el cual hace referencia a la reducción en la distribución de tamaños. De acuerdo con dicho fenómeno, las partículas más grandes crecen más lentamente que las más chicas debido a que la velocidad de crecimiento de partícula es inversamente proporcional al radio de la partícula según las ecuaciones del modelo de crecimiento controlado por difusión [18], con lo cual se generaría una menor polidispersión en cuanto al tamaño de las partículas sintetizadas. Por lo tanto, existen factores claves que influyen en todo el proceso de síntesis de los Qdots como la temperatura de reacción, la tensión superficial y el grado de sobresaturación de monómeros en la solución.

El método de inyección en caliente posee diversas variantes en cuanto a:

- Los precursores de Cd y Se empleados
- Las temperaturas a las cuales se producen la inyección y el crecimiento.
- El solvente de reacción, el cual puede ser coordinante o no coordinante, es decir que el mismo solvente puede o no actuar como acomplejante
- La naturaleza de los estabilizantes o acomplejantes utilizados. Los acomplejantes son los surfactantes que en primer lugar generan los precursores propiamente dichos tanto con el Cd como con Se y además asisten a la síntesis retardando los procesos de nucleación y crecimiento de tal forma de separarlos temporalmente y finalmente actúan como estabilizantes de los Qdots formados para evitar su aglomeración. La elección del surfactante está determinada por la química de coordinación de los átomos superficiales de los Qdots. Basados en la teoría de ácidos y bases de Lewis, un ácido fuerte de Lewis va a favorecer su enlace con una base de Lewis fuerte. Por lo contrario, los cationes metálicos con un menor cociente entre carga y radio atómico (ácidos débiles) prefieren ligarse con surfactantes que sean bases de Lewis débiles [19]. Por lo

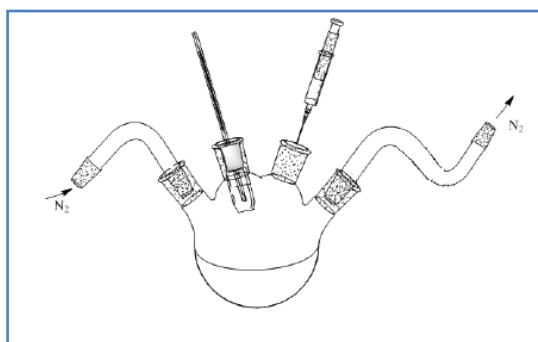


general se emplean tioles o ácidos carboxílicos de cadenas carbonadas de diferentes longitudes.

### 5.2.2 Materiales y reactivos empleados

En la Figura 5 se muestra un esquema del reactor empleado para la síntesis de los Qdots de CdSe por el método de inyección en caliente. Básicamente el mismo consiste en un recipiente de vidrio pyrex de 4 bocas. Por una de ellas ingresa un flujo constante de  $N_2$ , por la otra se coloca una trampa por donde compensa la presión, permitiendo la salida del  $N_2$ , por la tercera boca se coloca un termómetro o una termocupla que permite registrar la temperatura durante todo el proceso de síntesis y por la cuarta boca, que tiene un septum de goma se hace la inyección y se toman las alícuotas a diferentes tiempos de reacción empleando una jeringa de vidrio pyrex, también resistente al calor. El recipiente se coloca en una plancha de calentamiento y agitación ya que durante toda la síntesis es necesario que un buzo magnético homogeneice constantemente el contenido del recipiente.

Los reactivos empleados para la síntesis fueron óxido de cadmio (CdO 99.5%, Aldrich), selenio metálico en polvo (Se 99.5%, Sigma Aldrich), Trioctilfosfina (TOP 90%, Technical grade, Sigma Aldrich), ácido mirístico (AM 98%, Fluka), 1-Octadeceno (ODE 90%, Technical grade, Aldrich) y ácido oleico (AO Para análisis, Sintorgan).



*Figura 5: Diseño experimental empleado para la síntesis de los Qdots de CdSe por el método de inyección en caliente.*

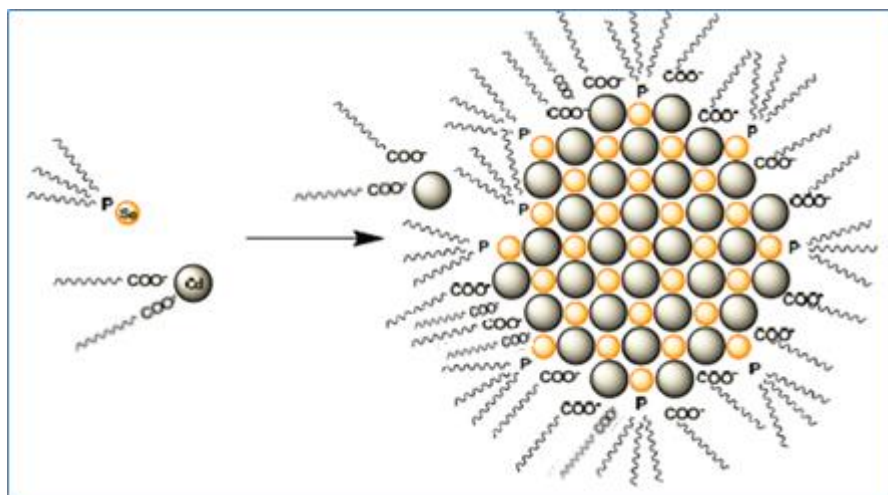
### 5.2.3 Procedimiento

Los Qdots de CdSe estabilizados con ácido mirístico/oleico y trioctilfosfina (Figura 6) fueron sintetizados por el método de inyección en caliente, siguiendo el procedimiento descrito en [20], el cual se basó en la metodología previamente descrita en [21]. El precursor de selenio (TOP-Se) que se encuentra a temperatura ambiente y es preparado en una campana hermética en atmósfera de N<sub>2</sub>, por la mezcla de 0,012 g de Se metálico (0,15 mmol), 0,6 mL de TOP (0,12 mmol) y 7 mL de 1-Octadeceno, es inyectado rápidamente en el precursor de cadmio que se encuentra a 230 °C. El precursor de cadmio es el carboxilato de Cd (oleato cuando se emplea ácido oleico o miristato en el caso del ácido mirístico) y se obtiene por la mezcla de 0,026 g de CdO (0,2 mmol) con 1,2 mL de ácido oleico ó 0,879 g de ácido mirístico (4 mmoles en ambos casos) con agitación y calentamiento bajo flujo constante de N<sub>2</sub>. Al principio el precursor de Cd posee el color del CdO (marrón-rojizo) y cuando llega a los 180 °C se observa que la solución se torna incolora lo que denota la formación del carboxilato de Cd.

Cuando se inyecta el precursor de Se que está a temperatura ambiente sobre el de Cd que está a 230 °C se produce una rápida disminución de la temperatura del reactor de aproximadamente 20 °C. A partir de ese momento, la mezcla de reacción va cambiando de color amarillo hasta el marrón oscuro pasando por el naranja y el rojo conforme los Qdots sintetizados van aumentando su tamaño. Luego del tiempo deseado según el tamaño de Qdot requerido, se remueve el reactor de la plancha de calentamiento y se enfría rápidamente sumergiéndolo en un recipiente con agua a 80 °C aproximadamente (para que el shock térmico no rompa el vidrio del reactor).

Durante la síntesis se deben tener ciertas precauciones. En primer lugar, el selenio metálico y el CdO son sumamente tóxicos por lo cual se deben manipular extremando los cuidados. Además, la TOP se comercializa en recipientes de vidrio sellados con un septum, por lo cual es importante compensar con un gas inerte el volumen extraído de TOP, evitando que ingrese aire ya que es fácilmente oxidable a óxido de trioctilfosfina, el cual forma un precipitado blanco en el fondo del recipiente (es recomendable preparar el precursor de Se en una campana hermética en atmósfera libre de O<sub>2</sub>). Por esta misma razón, la síntesis de nanocristales debe realizarse en

atmósfera de nitrógeno de alta pureza, ya que, de lo contrario, algunos de los precursores sufren riesgo de oxidarse.



---

*Figura 6: Esquema hipotético de Qdots de CdSe estabilizados con carboxilatos y trioctilfosfina obtenidos a partir de los precursores que son carboxilatos de Cd y el complejo TOP-Se.*

---

Esta metodología de síntesis fue seleccionada por varias razones:

-Los reactivos empleados son relativamente fáciles de conseguir y de bajo costo en comparación con los utilizados en otras variantes de síntesis [22]; además, se requiere un reactor de síntesis relativamente sencillo.

- Permite la extracción de alícuotas a diferentes tiempos de crecimiento, con lo cual en una sola síntesis es posible conseguir muestras de nanocristales de diferentes tamaños con una baja polidispersión de tamaños.

-Se utiliza el CdO para preparar el precursor del Cd, el cual es mucho menos tóxico y delicado en cuanto a su manipulación en comparación con compuestos alquil - cadmio ( $\text{Cd}(\text{Me})_2$ ), históricamente utilizados [22]. Debido a que la reactividad del CdO es mucho menor a la de los organometálicos, se debe lograr una “activación” del mismo mediante el acomplejamiento del Cd con un ácido fosfónico o carboxílico. Cuando se mezcla el ácido oleico o mirísitico con el CdO, se genera la especie acomplejada

carboxilato de cadmio, en la cual el Cd está en su estado  $\text{Cd}^{2+}$ , especie activa para la generación de los nanocristales. De igual forma, el selenio metálico es reducido y acomplejado por la TOP. Se estima que tanto el ácido carboxílico como la TOP conforman el “capping” de los nanocristales luego de haberse generado durante la síntesis, impidiendo así su precipitación y aglomeración.

#### 5.2.4 Purificación

Una vez terminada la síntesis, los QDots pueden ser fácilmente separados del crudo de reacción (solvente no coordinante: 1-octadeceno + precursores que quedaron sin reaccionar) por 2 metodologías:

- Sucesivas etapas de lavado con etanol absoluto y centrifugado [23]. En cada lavado, el etanol absoluto “extrae” el octadeceno (y los precursores en exceso disueltos en el mismo) de los Qdots. Finalmente, los Qdots quedan adheridos al fondo del tubo de centrifuga con una consistencia cremosa. Cabe destacar que, en los primeros ciclos de lavado, la fase etanólica queda por debajo de la fase conteniendo los Qdots y a medida que se va extrayendo el octadeceno, este orden cambia, quedando la fase rica en Qdots por debajo y la etanólica arriba.
- Mezcla de 1 parte de crudo de reacción con 2 partes de hexano + 2 partes de metanol + 3 partes de acetona hasta generar la desestabilización de la suspensión coloidal (formada por el crudo de reacción) y posterior centrifugado [24]. Aparece una turbidez en el punto en el cual la dispersión coloidal se desestabiliza. Para llevar a cabo esta purificación no se deben generar separaciones de fase. Si esto ocurre, se debe agregar más hexano.

### 5.2.5 Caracterización.

#### 5.2.5.1 *Detalles técnicos de los equipamientos empleados.*

Las dispersiones de Qdots en tolueno o cloroformo fueron caracterizadas con espectrofotometría de absorción UV-Visible (UV1700, Shimadzu) y de emisión fluorescente. La emisión fluorescente fue medida empleando un fluorímetro construido con una lámpara de 75W de Xe dispuesta en un arreglo de forma elipsoidal. También es posible registrar la emisión fluorescente empleando como fuente de excitación un Led de 414 nm alimentado con un generador de onda (Marca ATTEN, Modelo ATF 20A) y un espectrómetro HR-2000+ Ocean Optics a modo de detector. Para llevar a cabo los estudios por espectroscopia Raman se empleó un equipo LABRAM-HR, Horiba Jobin-Yvon. Las mediciones de XANES y EXAFS fueron realizadas en el marco de la escuela de desarrollos recientes en radiación sincrotrón, llevada a cabo en Campinas durante el mes de julio de 2015. Por otra parte, la caracterización por HR TEM se llevó a cabo empleando un microscopio JEOL 2010. Los patrones de difracción fueron registrados con un equipo PANalytical X'pert PRO. Tanto la caracterización por HR TEM como la difracción por rayos X fueron llevadas a cabo en el marco de la Beca Fulbright-Ministerio de Educación y Deportes de la Nación Argentina llevada a cabo en el período Julio-Octubre de 2017 en el Centro Kleberg de Microscopía Avanzada, Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Texas en San Antonio.

#### 5.2.5.2 *Caracterización de estructura y calidad*

En la Figura 7 se muestran los espectros de absorción y fotografías de muestras de Qdots de CdSe extraídas a distintos tiempos de crecimiento. Puede observarse que las muestras presentan diferentes colores que van desde amarillo hasta rojo a medida que el tamaño de los puntos cuánticos aumenta. A partir de los espectros de absorción de las muestras de QDots, puede obtenerse la energía del band gap determinando el flanco de absorción tal como se muestra en la Figura 8. Como ya se mencionó anteriormente, este valor de  $E_{gap}$  depende del tamaño de los QDots y existen varios modelos teóricos y empíricos que relacionan estas dos magnitudes. El más ampliamente conocido es el modelo de Brus [25], el cual considera que el excitón dentro del

nanocrystal se comporta según el modelo mecanocuántico de una partícula en una caja de potencial. En este modelo se realizan ciertas aproximaciones.

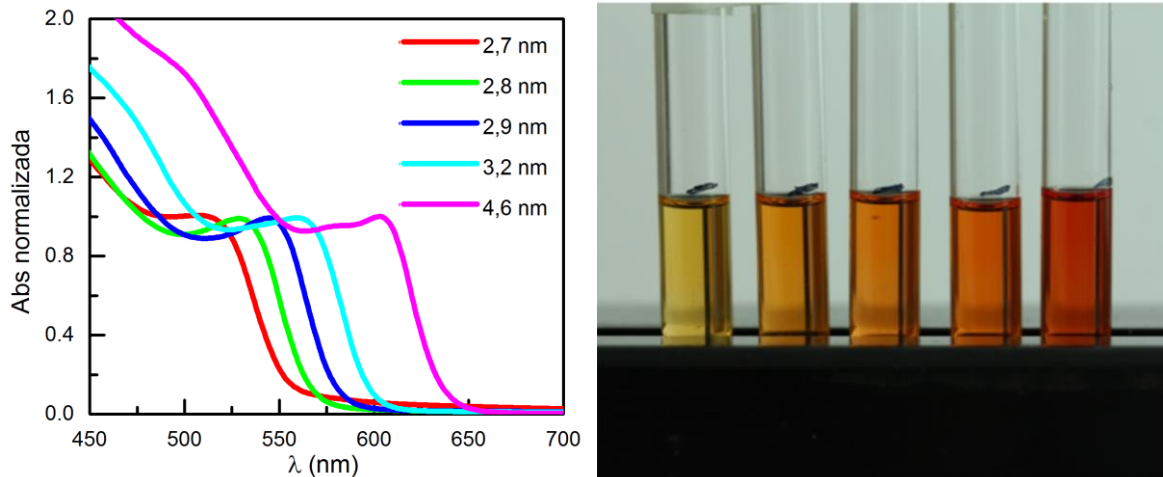


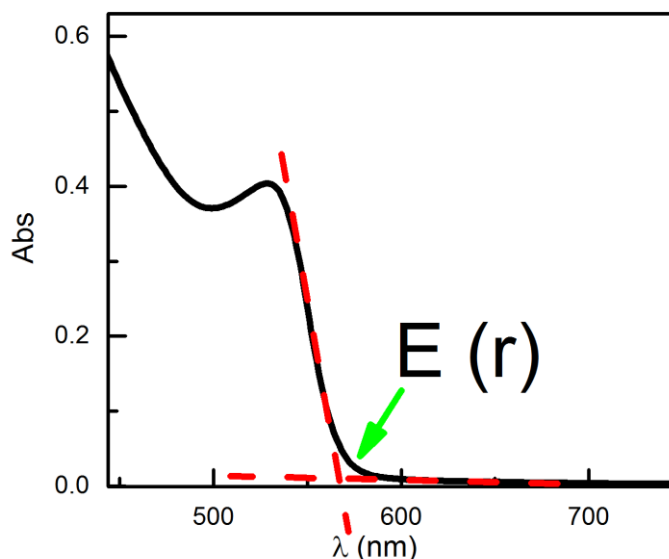
Figura 7: Espectros de absorción y fotografía de muestras de Qdots de CdSe extraídas a diferentes tiempos de crecimiento.

- 1) El nanocrystal es esférico con radio  $r$ .
- 2) El interior del nanocrystal es un medio con propiedades uniformes y no hay cargas puntuales ni espacios ocupados más que el electrón excitado y el hueco.
- 3) La energía potencial fuera del nanocrystal es infinita, por lo cual el hueco y el electrón siempre se encuentran espacialmente confinados a las dimensiones del nanocrystal.

El modelo de Brus concluye en la siguiente expresión para cuantificar la energía del band gap del semiconductor nanocrystalino:

$$E(r)_{gap(Qdot)} = E_{gap(Cristal\ masivo)} + \frac{h^2}{8m_0r^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{CdSe}r}$$

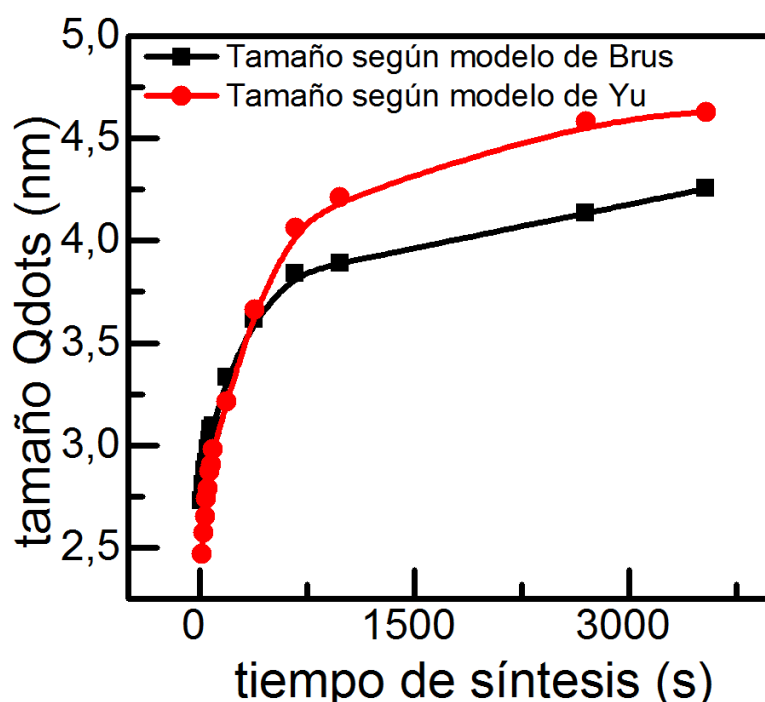
En la ecuación  $r$  corresponde al radio del nanocrystal,  $h$  es la constante de Planck,  $m_e^*$  es la masa efectiva del electrón,  $m_h^*$  es la masa efectiva del hueco,  $e$  es la carga del electrón y,  $\epsilon$  la permitividad dieléctrica.



*Figura 8: Procedimiento para determinar la energía de band gap de los Qdots a través del flanco de absorción del espectro.*

Si bien el modelo de Brus en general coincide con resultados experimentales para nanopartículas de radio mayor a 3 nm, podría presentar desviaciones considerables para nanopartículas de menor tamaño, las cuales se deben a que en el planteo del Hamiltoniano no se consideran efectos de la red cristalina en la banda de valencia ni la interacción de intercambio entre el hueco y el electrón [26]. Un modelo empírico ampliamente utilizado es el de Yu, que correlaciona la longitud de onda del máximo de absorbancia de dispersiones de QDots y medidas directas de tamaño de cristales obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución y patrones de difracción de rayos X [27]. En la Figura 9 se muestran los tamaños estimados por ambos métodos para muestras sintetizadas a diferentes tiempos de síntesis.

Por otra parte, se empleó microscopía de transmisión de alta resolución para determinar el tamaño de 3 muestras de Qdots de CdSe. A continuación, se presentan los resultados de los tamaños de 3 muestras de Qdots de CdSe de diferentes tiempos de crecimiento, determinados a partir de las medidas de HR TEM, flanco de absorción (modelo de Brus) y máximo de absorción (Modelo de Yu).

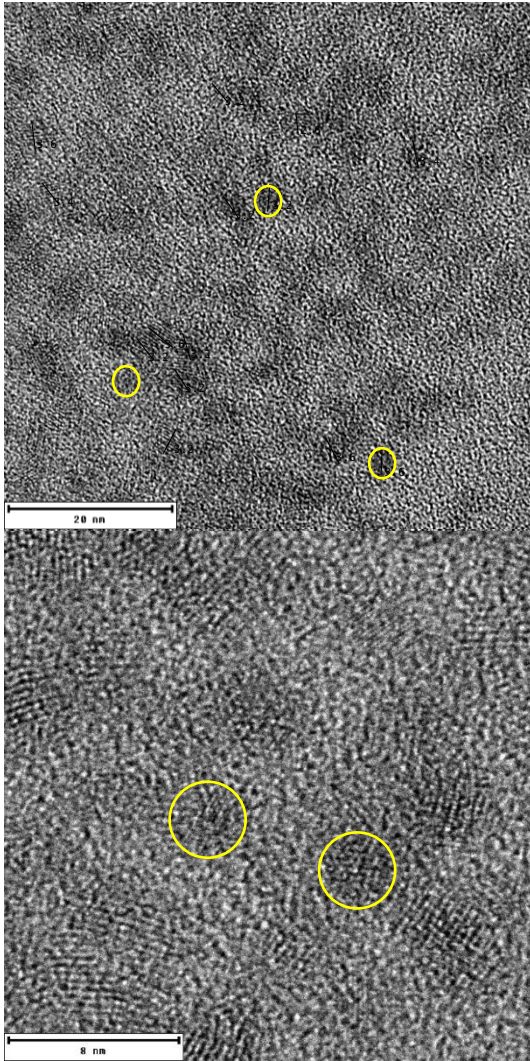


---

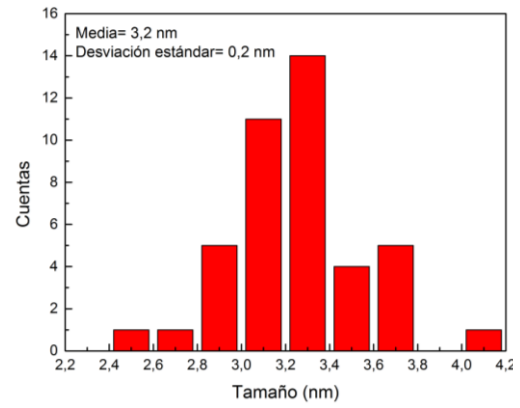
*Figura 9: Gráfico de tamaño de los Qdots obtenidos en función del tiempo de síntesis. Los tamaños fueron determinados a partir del modelo de Brus y de Yu.*

---

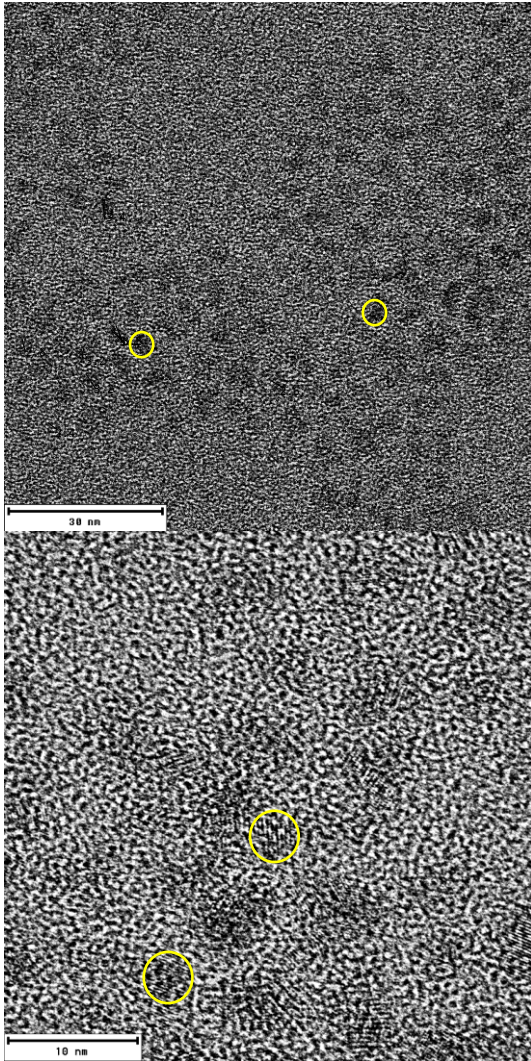




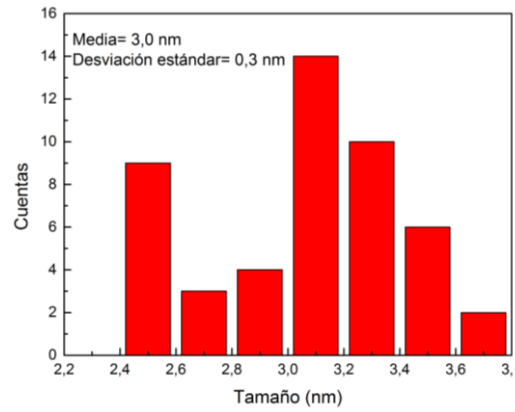
- Tamaño determinado por HRTEM=  $3,2 \pm 0,3$  nm



- Tamaño determinado a partir del borde de absorción (593nm) según el modelo de Brus= 3,3 nm
- Tamaño determinado a partir del máximo de absorción (553 nm) según el modelo de Yu = 3 nm

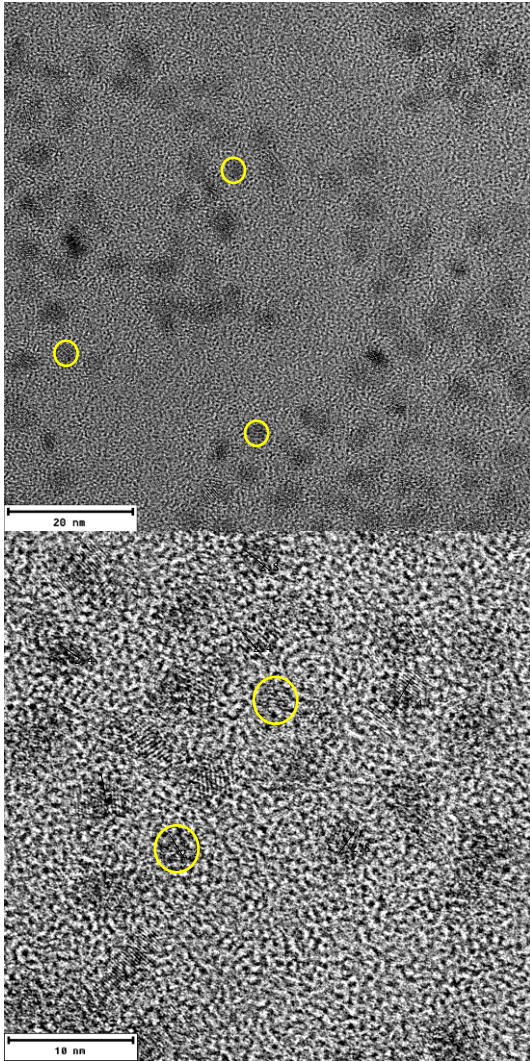


- Tamaño determinado por HRTEM=3,0± 0,3nm

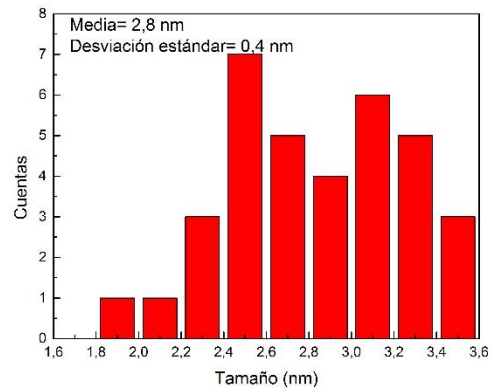


- Tamaño determinado a partir del borde de absorción (593nm) según el modelo de Brus= 3 nm
- Tamaño determinado a partir del máximo de absorción (553 nm) según el modelo de Yu = 2,8 nm





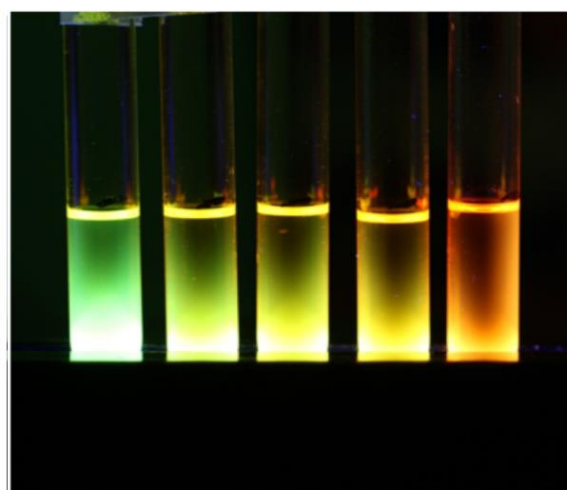
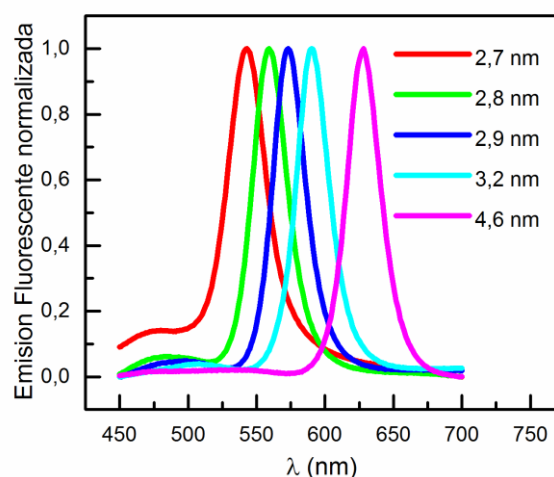
- Tamaño determinado por HRTEM =  $2,8 \pm 0,4$  nm



- Tamaño determinado a partir del borde de absorción (593 nm) según el modelo de Brus = 2,8 nm
- Tamaño determinado a partir del máximo de absorción (553 nm) según el modelo de Yu = 2,7 nm

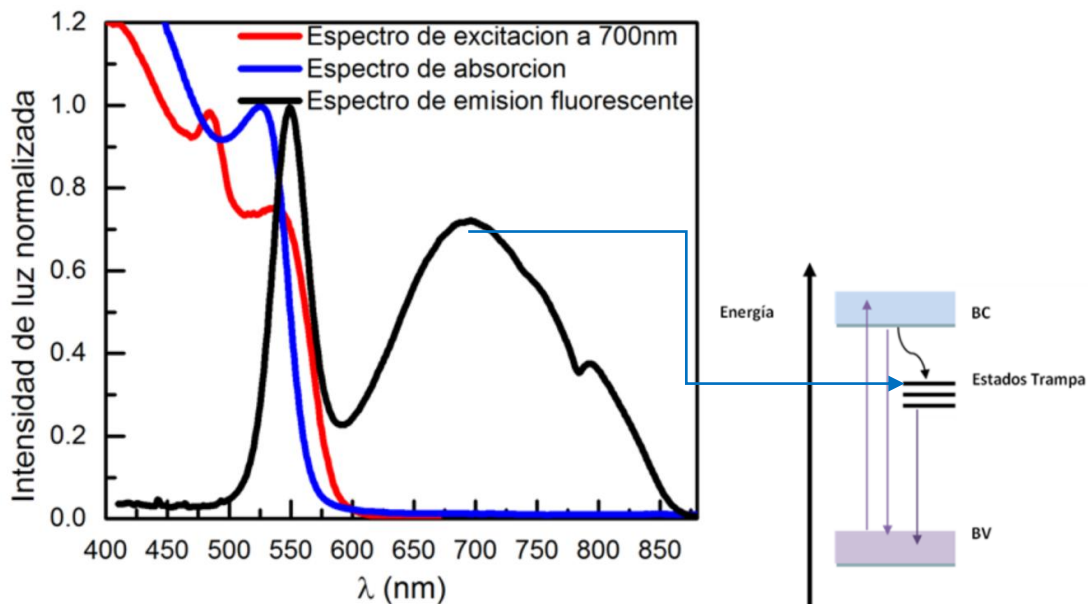
Otra metodología de caracterización de QDots es mediante espectroscopia de fluorescencia, ya que como puede observarse en la fotografía de la Figura 10, cuando son irradiados con luz ultravioleta, presentan emisión fluorescente.

La forma de los espectros de emisión fluorescente constituye una medida característica de la calidad y distribución de tamaño de los nanocristales preparados. Los espectros de emisión que muestran un solo pico angosto (FWHM 30-40nm), como los que se muestran en la Figura 10, denotan alta calidad y monodispersión de los nanocristales. Puede ocurrir que, bajo ciertas condiciones de síntesis, principalmente debido a impurezas en los precursores de reacción, se pueden obtener dispersiones de QDots con espectros de emisión complejos. Concretamente, los espectros de emisión fluorescente pueden presentar bandas anchas a mayores longitudes de onda, las cuales se adjudican a emisión desde “estados trampa”. Estos estados energéticos se encuentran en la banda prohibida de energía (Fig. 11) y se deben principalmente a imperfecciones en los cristales sintetizados. Puede observarse en la Figura 11 que la banda ancha adjudicada a la emisión desde estados trampa no se corresponde con ningún proceso de absorción o excitación, lo cual indica que estos estados son únicamente accesibles a través de la relajación desde la banda de conducción.



*Figura 10: Espectros de emisión fluorescente y fotografía de muestras de Qdots de CdSe obtenidas en diferentes tiempos de crecimiento, cuando las mismas son irradiadas con luz UV.*

En cuanto a la calidad evaluada a través de los espectros de emisión fluorescente de las diferentes muestras de QDots sintetizadas, puede concluirse que se obtienen nanocristales de alta calidad (que se denota en la ausencia de estos “estados trampa”) cuando se utiliza en la síntesis ácido oleico altamente puro o ácido mirístico, como se muestra en la Figura 12. El ácido oleico es susceptible a la oxidación [28] ya que posee una insaturación y es posible que las impurezas que se generan por la oxidación dificulten el proceso de estabilización de los QDots, lo cual genera nanocristales imperfectos o con estados trampa como se muestra en la Figura 13. Por otro lado, el ácido mirístico, al ser un ácido graso saturado, es menos probable que se oxide y se generen impurezas por lo cual funcionaría mejor como estabilizante. Puede observarse a simple vista, cuando se iluminan las muestras con luz UV, como cambia la fluorescencia de los nanocristales cuando son de buena calidad y cuando tienen gran cantidad de estados trampa. En el primer caso se observa una emisión fluorescente monocromática y en el segundo se observa que la emisión es blanquizca, producto de la suma de toda la radiación que se emite a las diferentes longitudes de onda.



*Figura 11: Espectros de absorción, de excitación fluorescente (que genera la emisión registrada a 700 nm) y de emisión fluorescente de una muestra de Qdots con estados trampa. A la derecha se muestra un esquema energético en donde se esquematiza la presencia de los estados trampa en la región de energía del band gap.*

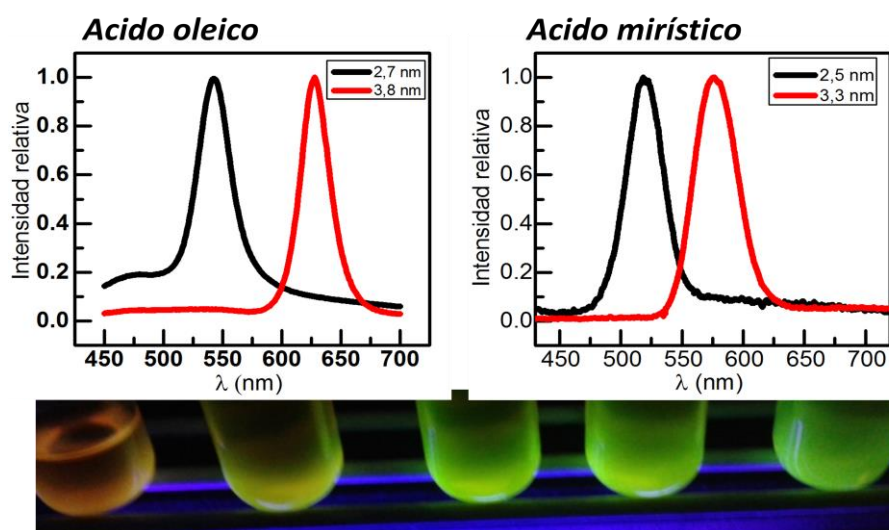


Figura 12: Espectros de emisión fluorescente de muestras de Qdots de CdSe obtenidas a diferentes tiempos de crecimiento empleando A. ácido oleico nuevo y B. ácido mirístico como estabilizantes. En ambos casos la emisión fluorescente es monocromática lo que denota Qdots de buena calidad.

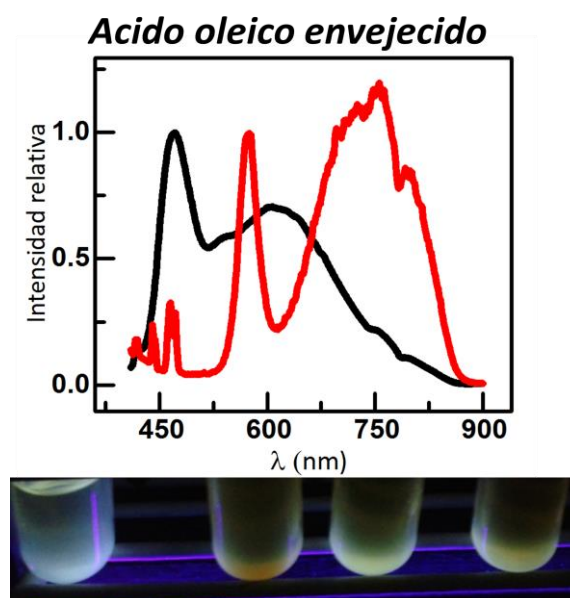


Figura 13: Espectros de emisión fluorescente de muestras de Qdots de CdSe obtenidas a diferentes tiempos de crecimiento empleando ácido oleico antiguo (probablemente oxidado) como estabilizante. En este caso como se muestra en la fotografía, la emisión fluorescente es blanquizca, producto de la suma de emisión de fluorescencia a diferentes longitudes de onda simultáneamente, lo que denota la presencia de estados trampa.

Por otra parte, se llevó a cabo la caracterización de los Qdots de CdSe obtenidos empleando espectroscopía Raman. Debido a la estructura cristalina que presentan los QDots pueden observarse señales en el espectro Raman dadas por fonones, que corresponden a modos vibracionales de la red cristalina [29]. En la Figura 14 puede observarse el espectro Raman de una muestra de cloroformo y otra muestra consistente en una dispersión de QDots en cloroformo (obtenidas iluminando con el láser verde de 514 nm y rojo de 632 nm). La muestra de cloroformo puro presenta señales características:  $\Delta\tilde{\nu}=263\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\tilde{\nu}=369\text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta\tilde{\nu}=671\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, la muestra con QDots dispersos en cloroformo presenta una señal adicional a  $\Delta\tilde{\nu}=208\text{ cm}^{-1}$ , que es característica del fonón óptico longitudinal (LO) y otra a  $\Delta\tilde{\nu}=414\text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse al segundo armónico del fonón óptico longitudinal (2LO). Estas señales son características para Qdots de CdSe [30] y en base a lo que se observa en la Figura 14, pueden ser detectadas cuando se ilumina la muestra con el láser verde, no con el rojo. La gran emisión fluorescente de las muestras de nanocristales produce un aumento notable de la línea de base de los espectros Raman.

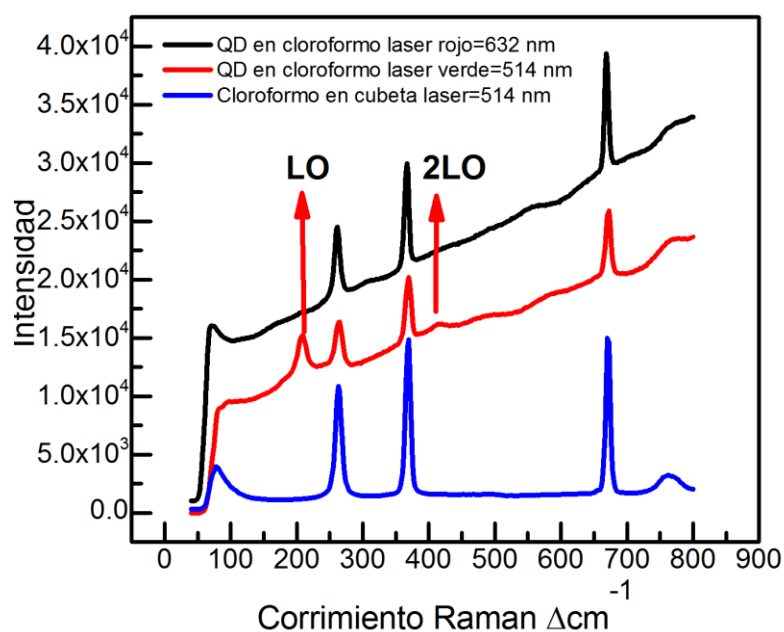
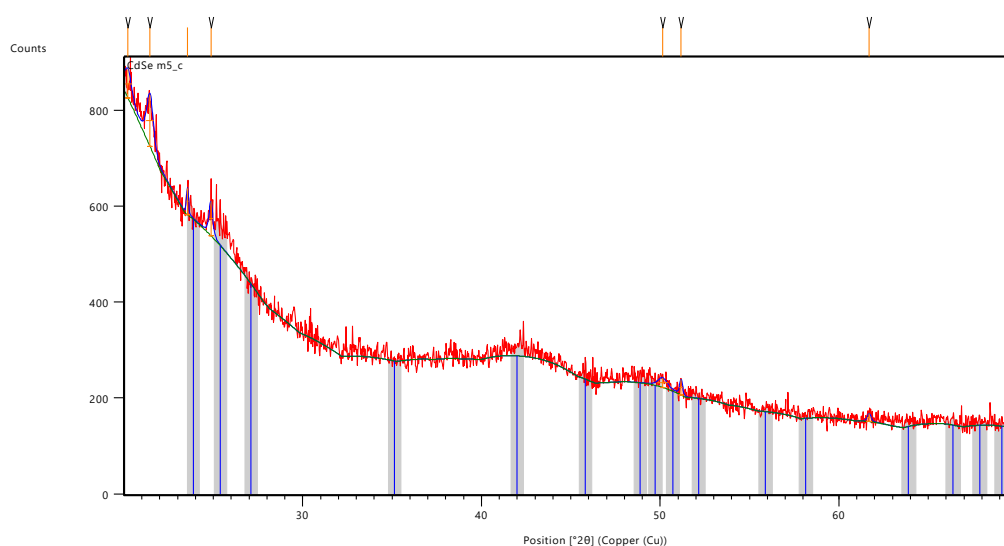


Figura 14: Espectros Raman de cloroformo y de Qdots de CdSe dispersos en cloroformo, iluminando con láser verde y láser rojo.

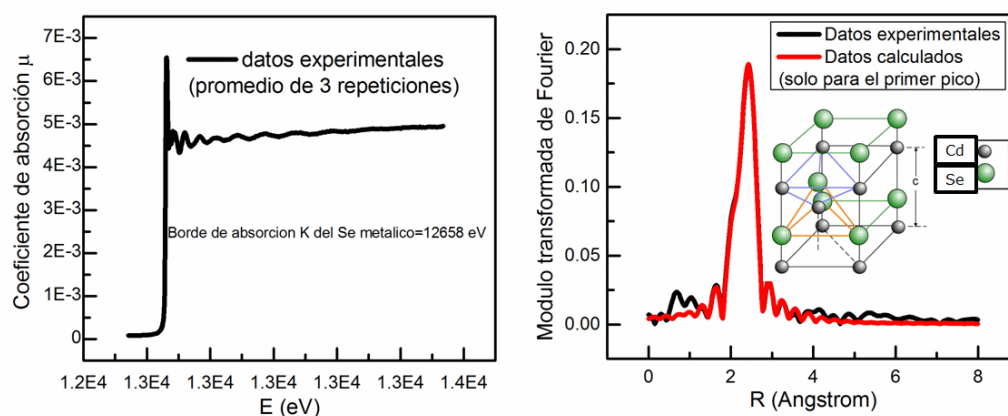
Por otro lado, se llevó a cabo la caracterización estructural de los Qdots de CdSe empleando difracción de rayos X y además técnicas basadas en la radiación sincrotrón: Espectroscopía de absorción de rayos X y absorción de rayos X extendida de estructura fina. En primer lugar, el difractograma de rayos X obtenido (Figura 15) presenta las señales típicas de la fase hexagonal o wurtzita de CdSe [31]. En segundo lugar, la espectroscopía de absorción de rayos X (XANES) permite distinguir diferentes estados de oxidación y entornos químicos de los átomos absorbentes en una muestra ya que con esta técnica se pueden “sondear” los niveles desocupados a los cuales se excita el electrón al incidir los rayos X. Con la técnica de absorción de rayos X extendida de estructura fina (EXAFS), los fotoelectrones producidos cuando inciden los rayos X en la muestra con la energía suficiente para excitar los electrones de un determinado elemento absorbente son retrodispersados debido a la densidad electrónica de los átomos vecinos. Como consecuencia se produce la modulación del coeficiente de absorción a causa de la interferencia entre los electrones retrodispersados y el haz de fotones incidentes.



*Figura 15: Patrón de difracción de rayos X de una muestra de Qdots de CdSe obtenidos por el método de inyección en caliente.*



A partir de un ajuste de los datos calculados con los datos experimentales se puede extraer información acerca de la estructura cristalina fina que rodea al átomo absorbente en la muestra es decir distancias de enlace y números de vecinos más cercanos. En la Figura 16 se observan los datos procesados en base a los interferogramas obtenidos por EXAFS de una muestra de Qdots de CdSe dispersa en tolueno empleando como haz de excitación la energía correspondiente al borde K del Selenio [32]. Superpuesto junto con el resultado obtenido, se encuentra el dato teórico extraído a partir de la base de datos del borde K de Selenio en una estructura cristalina de CdSe tipo wurtzita o hexagonal. A partir del ajuste se extrajo la siguiente información: El Se en los puntos cuánticos se encuentra rodeado en su primera capa de vecinos por 4 átomos de Cd, dos que se encuentran equidistantes y dos más a distancias ligeramente diferentes, lo cual puede observarse en la estructura tipo Wurtzita (Figura 15).



*Figura 16: Datos obtenidos y procesados empleando las técnicas de XANES (derecha) y EXAFS (izquierda) de una muestra de Qdots de CdSe en cloroformo. Se muestra además la estructura cristalina de wurtzita de CdSe.*

### 5.3 Qdots de $CuInS_2$ o “green” Qdots.

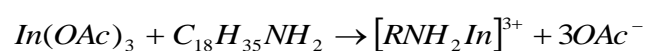
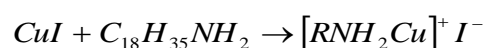
Estos Qdots son comúnmente conocido como “green” o ambientalmente amigables [33–35] ya que no poseen ni Cd ni Pb en su estructura. Son interesantes también porque se han logrado tamaños de Qdots capaces de absorber radiación en la región IR del espectro electromagnético con lo cual podrían ser útiles para aprovechar esta porción de radiación solar en aplicaciones relacionadas a conversión de energía solar. Por otro lado, podrían sintetizarse por el método de inyección en caliente y termólisis.

#### 5.3.1 Fundamentos de la síntesis de Qdots de $CuInS_2$ coloidales por termólisis.

El método de termólisis se basa en, como dice justamente su nombre, la síntesis de Qdots por la ruptura de un compuesto intermediario por acción del calor. Este método se lleva a cabo mezclando en un reactor todos los reactivos. En este caso se emplearon sales de Cu e In y un tiol que cumple tanto el papel de precursor de sulfuro como el de agente estabilizante de los Qdots sintetizados. Cuando se mezclan todos los reactivos, se forma un complejo que en este caso sería un tiolato de cobre y de indio. Este precursor a altas temperaturas se rompe generando los “bloques” de construcción de los nanocristales [36].

#### 5.3.2 Fundamentos de la síntesis de Qdots de $CuInS_2$ coloidales por inyección en caliente.

Los principios de la síntesis por el método de inyección en caliente son los mismos que ya se explicaron en la sección 5.2.1 para Qdots de CdSe. En este caso, los precursores que se generan en caliente son los del Cu e In que se forman por la mezcla de sales de estos elementos en conjunto con oleilamina, generando las sales orgánicas de estos compuestos, los cuales son los precursores propiamente dichos:

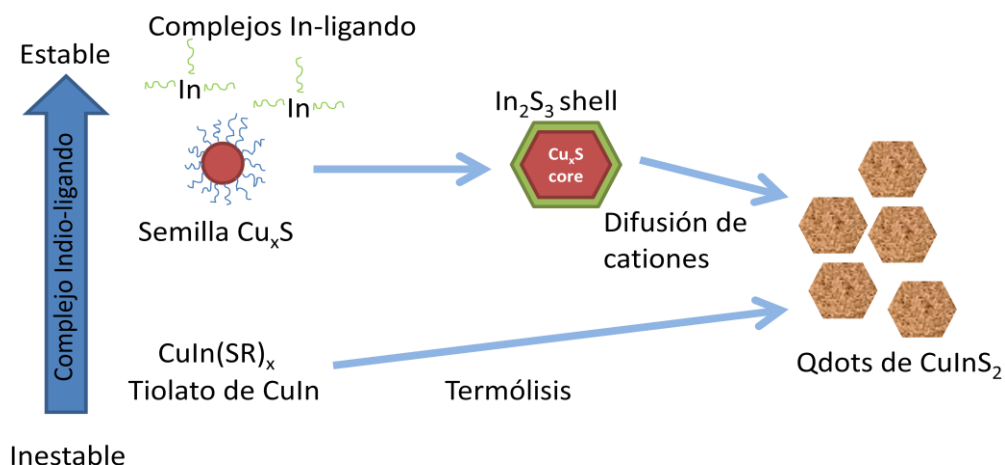


Por otro lado, el precursor que se inyecta es el de sulfuro que se forma por la mezcla entre azufre en polvo con oleilamina. No se sabe a ciencia cierta el tipo de

compuesto que se forma cuando se mezcla azufre con oleilamina, el cual es finalmente el precursor de sulfuro propiamente dicho. Se estima que la oleilamina posee propiedades reductoras con lo cual reduce al azufre formando sulfuro y ese sulfuro termina generando polisulfuros [37].

Cabe destacar que al ser cristales ternarios (formados por 3 elementos diferentes), su síntesis se vuelve más compleja que la de los nanocristales binarios ya que debe tenerse en cuenta que las reactividades del  $\text{In}^{3+}$  y  $\text{Cu}^+$  frente al  $\text{S}^{2-}$  son diferentes y es muy probable que ocurra la formación selectiva de una de las fases cristalinas, por ejemplo,  $\text{CuS}$  antes que la formación de la estructura ternaria de  $\text{CuInS}_2$ . El mecanismo que se propone en el caso de la formación de Qdots de  $\text{CuInS}_2$  por inyección en caliente [38] plantea en primer lugar la formación de un núcleo cristalino de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Luego el precursor de In se descompone, liberando  $\text{In}^{3+}$  que se adsorbe sobre la superficie de los cristales de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y a medida que transcurre la síntesis se va generando el fenómeno de intercambio catiónico de iones  $\text{Cu}^+$  por cationes  $\text{In}^{3+}$  que difunden dentro de la red cristalina del  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Dependiendo de la estabilidad del precursor de In se pueden generar nanocristales de  $\text{CuInS}_2$  homogéneos, cuando el precursor de In es estable o cristales que tengan dominios separados espacialmente, más ricos en Cu y otros más ricos en In, cuando el precursor de In es menos estable. También se plantea la opción de regular la reactividad del cobre frente al sulfuro, retardando la formación de la fase de  $\text{Cu}_2\text{S}$  por separado para así darle tiempo al  $\text{In}^{3+}$  que reaccione, permitiendo de esa forma la formación de la estructura ternaria desde el principio [39].

En la Figura 17 se esquematizan y resumen los mecanismos propuestos para las dos metodologías de síntesis (inyección en caliente y termólisis) y la importancia de la reactividad, en este caso del precursor de Indio, en la morfología y el tipo de nanocristal que se obtiene finalmente.



*Figura 17: Esquema de los mecanismos propuestos para las dos metodologías de síntesis (inyección en caliente y termólisis) y la importancia de la reactividad, en este caso del precursor de Indio, en la morfología y el tipo de nanocrystal que se obtiene finalmente [38].*

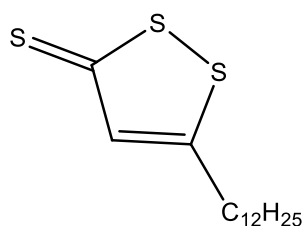
### 5.3.3 Materiales y reactivos empleados.

#### 5.3.3.1 Método de inyección en caliente.

El reactor empleado fue similar al que se detalló para el caso de la síntesis de Qdots de CdSe al igual que las jeringas y plancha de agitación y calentamiento. Los reactivos empleados fueron azufre en polvo ( $\text{S}_8$ , 99,5-100%, Aldrich), Acetato de Indio ( $\text{In}(\text{OAc})_3$ , 99,99%, Aldrich), Ioduro de Cobre ( $\text{CuI}$  98%, Aldrich), Oleilamina (OAm 70% Technical grade, Aldrich), 1-Octadeceno (90%, Technical grade, Aldrich).

#### 5.3.3.2 Termólisis.

El reactor empleado fue similar al que se detalló para el caso de la síntesis de Qdots de CdSe. Los reactivos empleados fueron Acetato de Indio ( $\text{In}(\text{OAc})_3$  99,99%, Aldrich), Ioduro de Cobre ( $\text{CuI}$  98%, Aldrich), 1-dodecanotiol (DDT 98%, Aldrich), 1-octadeceno (90%, Technical grade, Aldrich) y la tiona sintetizada en el laboratorio del Dr. Granados en el Dpto. de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, UNC, que se muestra en la Figura 18.



---

*Figura 18: 5-dodecil-3H-1,2-ditio1-3-tiona empleada para sustituir al 1-Dodecanotiol en la síntesis de Qdots de CuInS<sub>2</sub> por termólisis.*

---

### 5.3.4 Procedimientos.

#### 5.3.4.1 Método de inyección en caliente.

El procedimiento llevado a cabo está basado principalmente en el que se detalla en la referencia [40]. Se colocan en el reactor CuI (5 mmol), In(OAc)<sub>3</sub> (5 mmol) y 50 mL de oleilamina previamente desgasificada con N<sub>2</sub>. La mezcla se purga con flujo de N<sub>2</sub> a 110 °C durante 10 minutos. Luego se lleva la mezcla de reacción a 240 °C con una rampa de calentamiento de aproximadamente 10°C/min bajo agitación constante. Cuando la mezcla alcanza los 240°C se hace la inyección del precursor de sulfuro, que previamente es preparado mezclando azufre en polvo (2 mmol) con 2 mL de oleilamina previamente desgasificada. Para que se disuelva completamente el S en la oleilamina y se genere una solución roja traslúcida, es necesario calentar la mezcla a 60°C bajo agitación.

Cuando se produce la inyección, inmediatamente la mezcla de reacción se torna negra. Se tomó una alícuota apenas se produjo la inyección y después de 10 minutos de dejar la mezcla de reacción a 240°C.

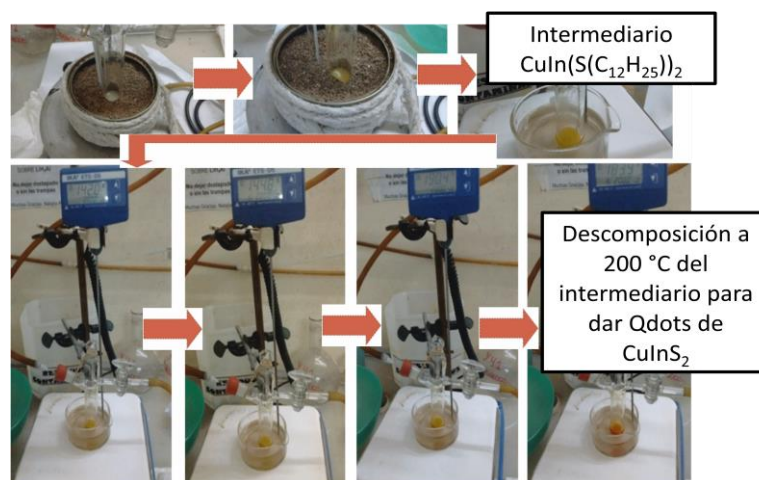
#### 5.3.4.2 Termólisis.

El procedimiento llevado a cabo está basado principalmente en el que detalla en la referencia [41]. Se colocan en el reactor In(OAc)<sub>3</sub> (1 mmol = 0,292g), CuI (1 mmol = 0,190 g) y 1- dodecanotiol (20 mmol = 5 mL). La mezcla es purgada con N<sub>2</sub>. Se lleva la mezcla de reacción a 140 °C bajo flujo constante de N<sub>2</sub> y agitación hasta que la mezcla

de reacción se torne de color amarilla translúcida. Posteriormente se lleva el reactor a 200 °C. Se observa que a medida que pasa el tiempo el color de la mezcla de reacción cambia desde amarillo a rojo oscuro, conforme aumenta el tamaño de los nanocristales obtenidos como se muestra en la Figura 19. Se corta el crecimiento de las partículas llevando el reactor a un baño con agua a 80 °C.

Las nanopartículas obtenidas fueron purificadas por precipitación repetida desde cloroformo o tolueno, adicionando un exceso de metanol y centrifugando a 4000 RPM durante 5 minutos. El metanol produce la desestabilización de las dispersiones coloidales de nanocristales de  $\text{CuInS}_2$  lo cual produce la aparición de turbidez en la dispersión.

Por otra parte, se probó cambiar el tiol empleado por una tiona con la misma longitud de cadena carbonada que el tiol empleado. En este caso se empleó el mismo procedimiento de termólisis explicado anteriormente, pero colocando en lugar del tiol, la misma cantidad de tiona y empleando como solvente de reacción 4 mL de 1-octadeceno.



*Figura 19: Fotografías tomadas durante las diferentes etapas de la síntesis de Qdots de  $\text{CuInS}_2$  empleando el método de termólisis y dodecanotiol como fuente de sulfuro y estabilizante.*

### 5.3.5 Caracterización

#### 5.3.5.1 Caracterización estructural de muestras obtenidas por inyección en caliente.

Como se mencionó anteriormente, se tomaron dos muestras, una inmediatamente después de la inyección del precursor de sulfuro y la otra luego de 10 minutos de dejar la mezcla de reacción a 240°C. Ninguna de las dos muestras presentó fluorescencia. Por otra parte, la espectroscopía Raman permitió la identificación en forma rápida y no destructiva del tipo de sólido analizado. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 20.

- En ambas muestras está presente una señal a  $\Delta\tilde{\nu}$  474  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al fonón característico de estructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}$  [42,43].

-En la alícuota extraída a los 10 minutos se puede apreciar una señal característica de la estructura de  $\text{CuInS}_2$  que son las correspondientes al fonón A1 a  $\Delta\tilde{\nu}$  290  $\text{cm}^{-1}$  y otra que probablemente corresponde a una fase de  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  a  $\Delta\tilde{\nu}$  340  $\text{cm}^{-1}$  [44,45].

En base a los resultados obtenidos, a partir del método de inyección en caliente se obtienen en un primer momento cristales de  $\text{Cu}_x\text{S}$  y con el tiempo comienzan a generarse estructuras cristalinas con diferentes fases conteniendo Cu, In y S.

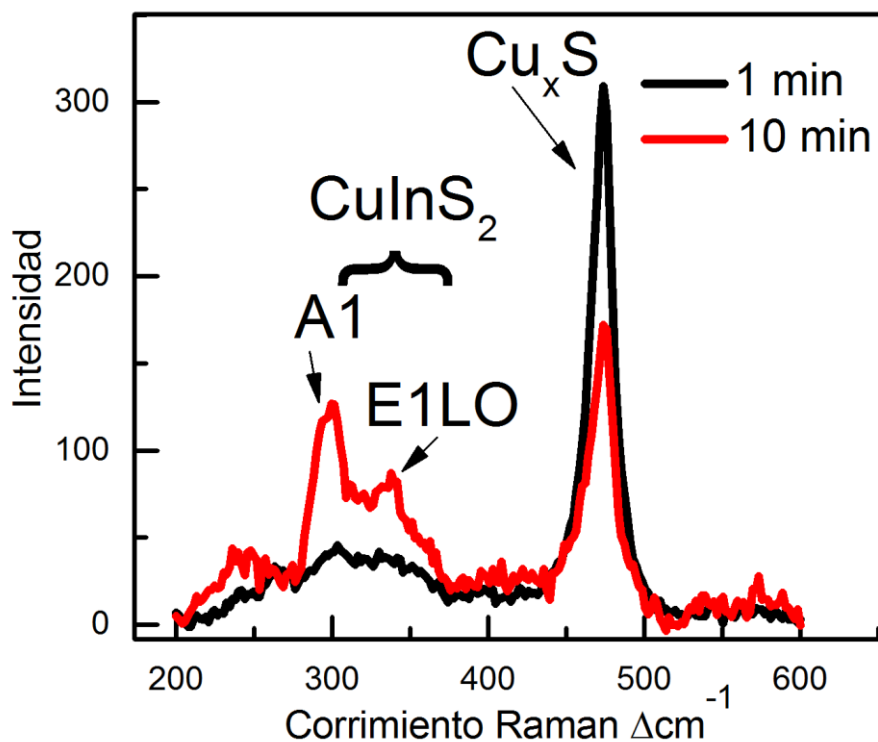


Figura 20: Espectros Raman de muestras de  $\text{CuInS}_2$  obtenidas por el método de inyección en caliente.

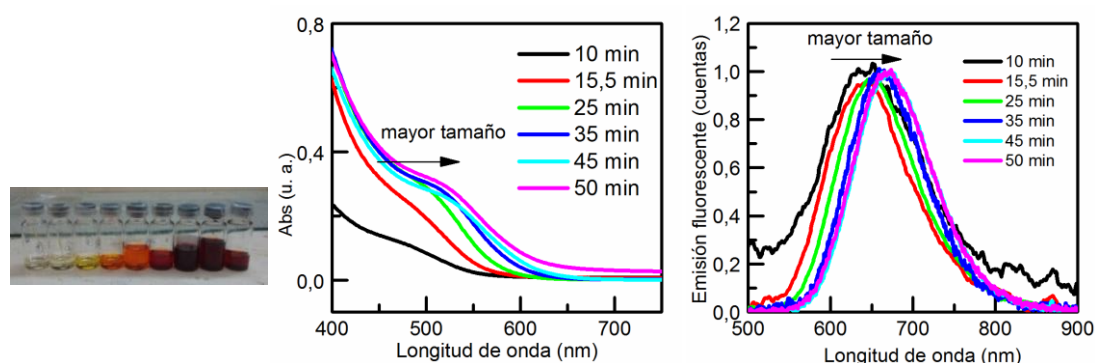
### 5.3.5.2 Caracterización estructural de muestras obtenidas por termólisis

#### 5.3.5.2.1 EMPLEANDO EL TIOL COMO PRECURSOR DE SULFURO Y ESTABILIZANTE

En la Figura 21 se muestran los espectros de absorción y de emisión fluorescente y una fotografía de las muestras de Qdots de  $\text{CuInS}_2$  obtenidas por termólisis a distintos tiempos de reacción. Puede observarse que conforme aumenta el tamaño hay un corrimiento en el flanco de absorción y en el máximo de emisión fluorescente.



En los espectros de absorción no se percibe, como en el caso de los Qdots de CdSe, un pico excitónico bien definido. Por otra parte, debido a que los nanocristales ternarios toleran un mayor rango de composiciones no estequiométricas y su estructura cristalina es más compleja, existen mecanismos diferentes de fotoluminiscencia. Sus espectros de emisión fluorescente se caracterizan por una banda de emisión ancha (FWHM 100-150nm) y un corrimiento Stokes significativo. El corrimiento Stokes es la diferencia entre las posiciones energéticas del máximo de absorción y el de emisión. Estas propiedades pueden ser explicadas en términos de recombinación de pares donador-aceptor: la relajación de los electrones a los estados donores y aceptores en el band gap ocurren a tiempos más rápidos que la recombinación desde los bordes de banda, por lo tanto la relajación radiativa ocurre a través de diferentes caminos [46] como está esquematizado en la Figura 22.



*Figura 21: Espectros de absorción y de emisión fluorescente de las muestras de Qdots de  $\text{CuInS}_2$  obtenidas por termólisis y con dodecanotiol a distintos tiempos de reacción.*

Por otra parte, se llevó a cabo la caracterización de muestras de Qdots de  $\text{CuInS}_2$  de diferentes tamaños, a través de la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución o HRTEM (Figura 23). Los Qdots sintetizados luego de 50 minutos de tiempo de crecimiento poseen un tamaño aproximado de 1,7 nm y baja polidispersión.

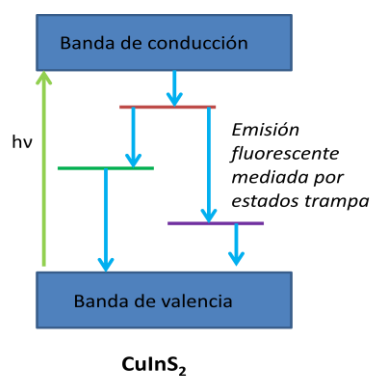


Figura 22: Esquema energético de bandas en nanocristales de  $\text{CuInS}_2$ . Se muestran estados energéticos en el band gap debido a estados superficiales o a defectos internos, los cuales son los mediadores en el decaimiento de los electrones desde la banda de conducción a la banda de valencia. Los diferentes caminos de relajación son los que generan la complejidad en los espectros de emisión fluorescente [46].

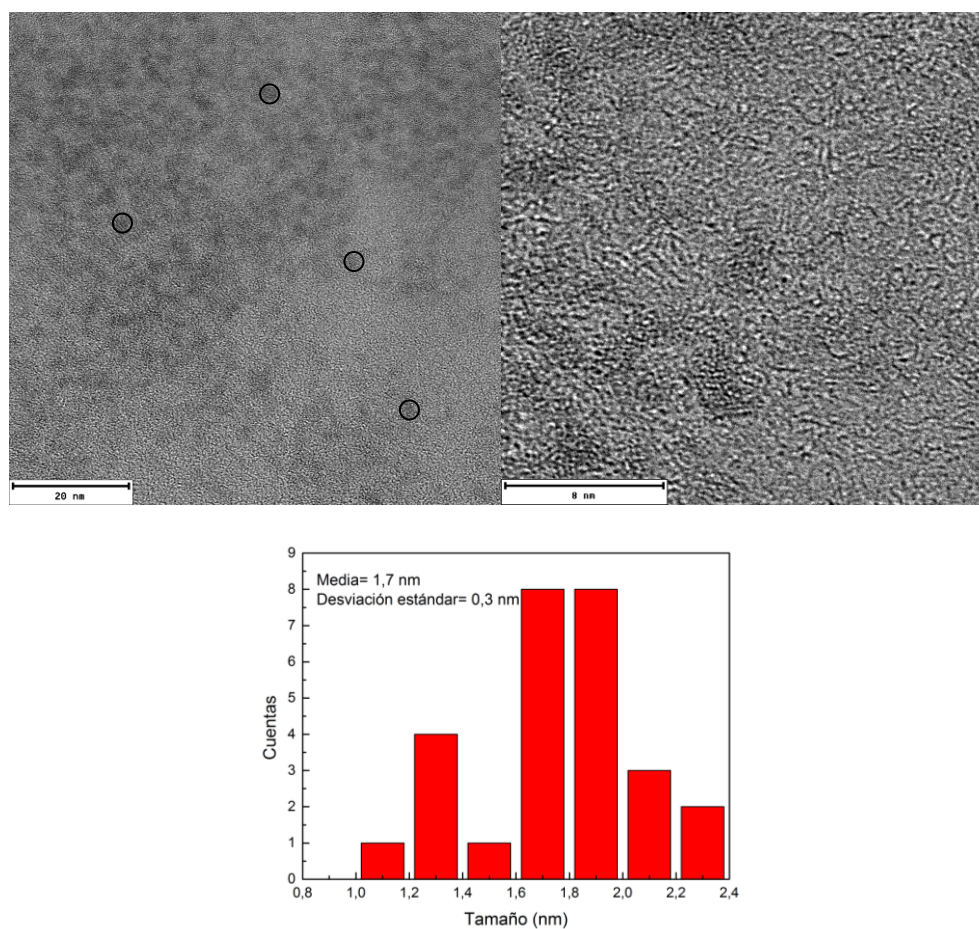
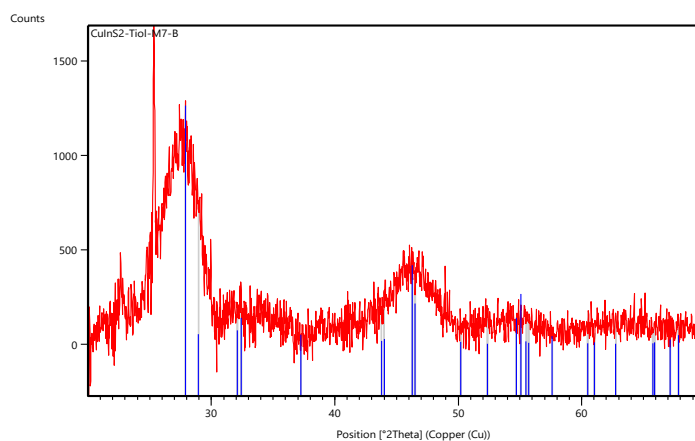


Figura 23: Imágenes de HRTEM de Qdots de  $\text{CuInS}_2$  (tiempo de crecimiento 50 min).

Finalmente se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos X de polvos de una de las muestras obtenidas, el cual se muestra en la Figura 24. El patrón de difracción obtenido claramente se identifica con la estructura cristalina de  $\text{CuInS}_2$  calcopirita [47–49].



---

*Figura 24. Patrón de difracción de rayos X de una muestra de Qdots de  $\text{CuInS}_2$  obtenidos por termólisis.*

---

#### 5.3.5.2.2 EMPLEANDO LA TIONA COMO PRECURSOR DE SULFURO Y ESTABILIZANTE.

En este caso, la principal diferencia que se notó en relación con la síntesis empleando el tiol fue que en ningún momento de la síntesis la mezcla de reacción se tornó amarillo translúcido. Este hecho implica que los reactivos no fueron totalmente disueltos lo cual fue reforzado por el estudio realizado mediante difracción de rayos X del producto obtenido (Figura 25) que muestra señales del  $\text{CuI}$  no disuelto. Por otra parte, la difracción de rayos X muestra que se formaron fases separadas de  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  y algo de  $\text{CuO}$  con lo cual la tiona sería útil como fuente de sulfuro pero no se lograron los nanocristales ternarios de  $\text{CuInS}_2$ .

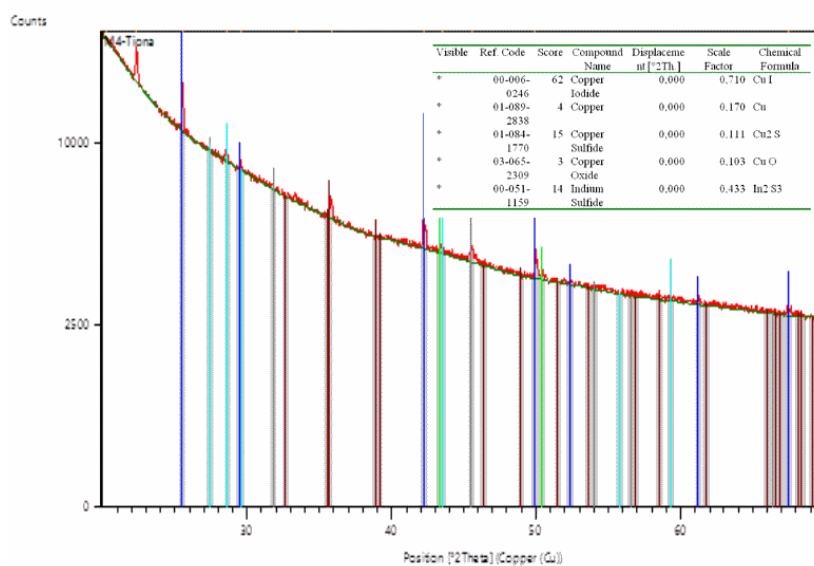


Figura 25. Patrón de difracción de rayos X del producto final obtenido por termólisis empleando como reactivos CuI, In(OAc)<sub>3</sub> y tiona en 1-octadeceno.

#### 5.4 Conclusiones generales del Capítulo 5

A través del método de inyección en caliente es posible sintetizar Qdots de CdSe de fase hexagonal o wurtzita, de alta calidad y monodispersidad y de diferentes tamaños, con lo cual presentan características ópticas y electrónicas diferenciadas. Se concluye que el cambio del ácido oleico, tradicionalmente empleado en la síntesis de Qdots de CdSe por ácido mirístico es conveniente para lograr Qdots de buena calidad ya que el ácido oleico, a diferencia del ácido mirístico, es altamente susceptible a la descomposición.

Con relación a los Qdots “green” de CuInS<sub>2</sub>, las muestras obtenidas por el método de inyección en caliente no presentan fluorescencia con lo cual no serían de alta calidad ni útiles para su empleo en la construcción de fotoánodos a diferencia de los Qdots de CuInS<sub>2</sub> obtenidos por el método de termólisis empleando el 1-dodecanotiol

como precursor de sulfuro y estabilizante. Por otra parte, cuando se cambia el 1-dodecanotiol por la tiona no se obtienen los Qdots deseados sino que se forman fases segregadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  y  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

### 5.5 Bibliografía del Capítulo 5

- [1] W.R. Algar, U.J. Krull, New opportunities in multiplexed optical bioanalyses using quantum dots and donor – acceptor interactions, *Anal. Bioanal. Chem.* 398 (2010) 2439–2449. doi:10.1007/s00216-010-3837-y.
- [2] H.V. Demir, S. Nizamoglu, T. Erdem, E. Mutlugun, N. Gaponik, A. Eychmüller, Quantum dot integrated LEDs using photonic and excitonic color conversion, *Nano Today*. 6 (2011) 632–647. doi:10.1016/j.nantod.2011.10.006.
- [3] S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban, Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Sol. Energy*. 11 (2010) 2290–2304. doi:10.1002/cphc.201000069.
- [4] M. Suzuki, H. Udaka, T. Fukuda, Quantum dot-linked immunosorbent assay (QLISA) using orientation-directed antibodies, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 143 (2017) 110–115. doi:10.1016/j.jpba.2017.05.014.
- [5] B.A. Kairdolf, A.M. Smith, T.H. Stokes, M.D. Wang, A.N. Young, S. Nie, Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 6 (2013) 143–162. doi:10.1146/annurev-anchem-060908-155136.
- [6] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, et al., Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots, *Nature*. 515 (2014) 96–99. doi:10.1038/nature13829.
- [7] Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J.R. Manders, et al., High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures, *Nat. Photonics*. 9 (2015) 259–265. doi:10.1038/nphoton.2015.36.
- [8] P. Harrison, A. Valavaris, Quantum wells, wires and dots: Theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures, 4th ed., John Wiley and Sons, 2016.
- [9] M.I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, *Engineering colloidal quantum dots*, 2013. doi:http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139022750.
- [10] W.E. Buhro, V.L. Colvin, Semiconductor nanocrystals: Shape matters, *Nat. Mater.* 2 (2003) 138–139. doi:10.1038/nmat844.
- [11] C.D.M. Donega, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, reviews Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method , a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals, *Small*. 1 (2005) 1152–1162. doi:10.1002/smll.200500239.
- [12] A.M. Salaheldin, J. Walter, P. Herre, I. Levchuk, Y. Jabbari, J.M. Kollé, et al.,

- Automated synthesis of quantum dot nanocrystals by hot injection: Mixing induced self-focusing, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 232–243. doi:10.1016/j.cej.2017.02.154.
- [13] I.A. Mir, K. Das, K. Rawat, H.B. Bohidar, Hot injection versus room temperature synthesis of CdSe quantum dots: A differential spectroscopic and bioanalyte sensing efficacy evaluation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 494 (2016) 162–169. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.01.002.
- [14] V. LaMer, R. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *J. Am. Chem. ....* 72 (1950) 4847–4854. doi:10.1021/ja01167a001.
- [15] J. Park, J. Joo, G.K. Soon, Y. Jang, T. Hyeon, Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 4630–4660. doi:10.1002/anie.200603148.
- [16] T. Sugimoto, Preparation of monodispersed colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 28 (1987) 65–108. doi:10.1016/0001-8686(87)80009-X.
- [17] X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos, Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “Focusing” of size distributions [15], *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5343–5344. doi:10.1021/ja9805425.
- [18] G. Cao, Y. Wang, Fundamentals of homogeneous nucleation, in: *Nanostructures Nanomater. Synth. Prop. Appl.*, 2nd ed., World Scientific, 2011: pp. 68–69.
- [19] G.H. Carey, A.L. Abdelhady, Z. Ning, S.M. Thon, O.M. Bakr, E.H. Sargent, Colloidal Quantum Dot Solar Cells, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12732–12763. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00063.
- [20] M.F. Torresan, A.M. Baruzzi, R.A. Iglesias, Thermal annealing of photoanodes based on CdSe Qdots sensitized TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 202–208. doi:10.1016/j.solmat.2016.06.015.
- [21] E.M. Boatman, G.C. Lisensky, K.J. Nordell, A Safer , Easier , Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals, *J. Chem. Educ.* 82 (2005) 1697–1699.
- [22] Z.A. Peng, X. Peng, Formation of High-Quality CdTe , CdSe , and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor, *J.* 123 (2001) 183–184.
- [23] H.J. Lee, J. Yum, H.C. Leventis, S.M. Zakeeruddin, S.A. Haque, P. Chen, et al., CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Exceeding Efficiency 1 % at Full-Sun Intensity, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 11600–11608.
- [24] T. Morris, T. Zubkov, Steric effects of carboxylic capping ligands on the growth of the CdSe quantum dots, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 443 (2014) 439–449. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.11.046.
- [25] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555–2560. doi:10.1021/j100403a003.

- [26] T. Kippeny, L. a. Swafford, S.J. Rosenthal, Semiconductor Nanocrystals: A Powerful Visual Aid for Introducing the Particle in a Box, *J. Chem. Educ.* 79 (2002) 1094. doi:10.1021/ed079p1094.
- [27] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2854–2860.
- [28] R.L. Arudi, M.W. Sutherland, B.H.J. Bielski, Purification of oleic acid and linoleic acid., *J. Lipid Res.* 24 (1983) 485–488.
- [29] A.M. Kelley, Q. Dai, Z.J. Jiang, J.A. Baker, D.F. Kelley, Resonance Raman spectra of wurtzite and zincblende CdSe nanocrystals, *Chem. Phys.* 422 (2013) 272–276. doi:10.1016/j.chemphys.2012.09.029.
- [30] Y.T. Nien, B. Zaman, J. Ouyang, I.G. Chen, C.S. Hwang, K. Yu, Raman scattering for the size of CdSe and CdS nanocrystals and comparison with other techniques, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4522–4524. doi:10.1016/j.matlet.2008.08.023.
- [31] B. Zhang, J. Cheng, D. Li, X. Liu, G. Ma, J. Chang, A novel method to make hydrophilic quantum dots and its application on biodetection, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 149 (2008) 87–92. doi:10.1016/j.mseb.2007.12.009.
- [32] L.J. Tian, Y. Peng, D.L. Chen, J.Y. Ma, H.Q. Yu, W.W. Li, Spectral insights into the transformation and distribution of CdSe quantum dots in microorganisms during food-chain transport, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. doi:10.1038/s41598-017-04694-6.
- [33] C. Xia, J.D. Meeldijk, H.C. Gerritsen, C. De Mello Donega, Highly Luminescent Water-Dispersible NIR-Emitting Wurtzite CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Colloidal Quantum Dots, *Chem. Mater.* 29 (2017) 4940–4951. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01258.
- [34] M.F. Foda, L. Huang, F. Shao, H.Y. Han, Biocompatible and highly luminescent near-infrared CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots embedded silica beads for cancer cell imaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 2011–2017. doi:10.1021/am4050772.
- [35] A.S. Fuhr, H.J. Yun, N.S. Makarov, H. Li, H. McDaniel, V.I. Klimov, Light Emission Mechanisms in CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots Evaluated by Spectral Electrochemistry, *ACS Photonics.* 4 (2017) 2425–2435. doi:10.1021/acsp Photonics.7b00560.
- [36] H. Zhong, Y. Zhou, M. Ye, Y. He, J. Ye, C. He, et al., Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6434–6443.
- [37] J.W. Thomson, K. Nagashima, P.M. MacDonald, G.A. Ozin, From sulfur-amine solutions to metal sulfide nanocrystals: Peering into the oleylamine-sulfur black box, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5036–5041. doi:10.1021/ja1109997.
- [38] T. Kuzuya, Y. Hamanaka, K. Itoh, T. Kino, K. Sumiyama, Y. Fukunaka, et al., Phase

- control and its mechanism of CuInS<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 388 (2012) 137–143. doi:10.1016/j.jcis.2012.08.013.
- [39] R. Xie, M. Rutherford, X. Peng, Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 5691–5697.
- [40] J.W. Cho, S.J. Park, W. Kim, B.K. Min, Fabrication of nanocrystal ink based superstrate-type CuInS<sub>2</sub> thin film solar cells., *Nanotechnology.* 23 (2012) 265401. doi:10.1088/0957-4484/23/26/265401.
- [41] P.K. Santra, P. V. Nair, K. George Thomas, P. V. Kamat, C. Sensitized, Q. Dot, et al., CuInS<sub>2</sub>-Sensitized Quantum Dot Solar Cell. Electrophoretic Deposition, Excited-State Dynamics, and Photovoltaic Performance, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 722–729. doi:10.1021/jz400181m.
- [42] L.A. Isac, A. Duta, A. Kriza, I.A. Enesca, M. Nanu, The growth of CuS thin films by Spray Pyrolysis, *J. Phys. Conf. Ser.* 61 (2007) 477–481. doi:10.1088/1742-6596/61/1/096.
- [43] E. Rudigier, B. Barcones., I. Luck, T. Jawhari-Colin, A. Pérez-Rodríguez, R. Scheer, Quasi real-time Raman studies on the growth of Cu-In-S thin films, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5153–5158. doi:10.1063/1.1667009.
- [44] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja, et al., Crystal quality studies of CuInS<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 480–481 (2005) 82–86. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.013.
- [45] J. Álvarez-García, a. Pérez-Rodríguez, a. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Calvo-Barrio, R. Scheer, et al., Microstructure and secondary phases in coevaporated CuInS<sub>2</sub> films: Dependence on growth temperature and chemical composition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 19 (2001) 232. doi:10.1116/1.1329123.
- [46] D.H. Jara, S.J. Yoon, K.G. Stamplecoskie, P. V. Kamat, Size-Dependent Photovoltaic Performance of CuInS<sub>2</sub> Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *Chem. Mater.* 26 (2014) 7221–7228. doi:10.1021/cm5040886.
- [47] L. Li, T.J. Daou, I. Texier, T.T. Kim Chi, N.Q. Liem, P. Reiss, Highly Luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2422–2429. doi:10.1021/cm900103b.
- [48] J. Park, S.-W. Kim, CuInS<sub>2</sub>/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3745–3750. doi:10.1039/c0jm03194a.
- [49] J. Tang, S. Hinds, S.O. Kelley, E.H. Sargent, Synthesis of Colloidal CuGaSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, and Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Nanoparticles, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6906–6910. doi:10.1021/cm801655w.



## CAPITULO 6

---

### **Sensibilización óptica de nanotubos de $TiO_2$ con Qdots de CdSe por adsorción directa**

*En este capítulo se presentan los estudios acerca del proceso de sensibilización óptica por adsorción directa de Qdots de CdSe sobre nanotubos de  $TiO_2$ . Se detallan diferentes métodos para detectar la adsorción directa de los Qdots sobre los nanotubos y caracterizar el proceso de adsorción, el cual ajustó con el modelo de Langmuir. Se expone la caracterización de la respuesta fotoelectroquímica de las membranas de nanotubos modificadas con Qdots, empleadas como fotoánodos. Se analizan aspectos relacionados con la influencia de la polaridad del solvente empleado en la dispersión de los Qdots en el equilibrio de adsorción y la búsqueda de las condiciones óptimas para llevar a cabo la adsorción directa para lograr un aumento en la eficiencia de los fotoánodos obtenidos.*

#### *6.1 Métodos para la sensibilización óptica de nanotubos de $TiO_2$ con Qdots*

Como se introdujo en el capítulo 2, el hecho de modificar los nanotubos de  $TiO_2$  con los Qdots implica su sensibilización óptica. El mayor reto para lograr una eficiente sensibilización consiste en lograr altos grados de cubrimiento, evitando la agregación de los Qdots. Existen diversos métodos de sensibilización óptica, los cuales se enumeran a continuación.

- SILAR [1–3] son las siglas de “Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction”. Es un método que consiste en sumergir sucesivamente la membrana de óxido nanoestructurado a sensibilizar en soluciones que contienen los iones que forman los nanocristales. De esa forma, los cristales se van depositando de forma tal de generar una rugosidad nanométrica.
- CBD [2,4–6] son las siglas de “Chemical Bath Deposition”. Es un método que se basa en la formación de nanocristales que precipitan sobre el óxido nanoestructurado a sensibilizar a causa de una reacción química que ocurre cuando se mezclan los precursores en un recipiente en el cual el sustrato está sumergido.

- Adsorción mediada por “linkers” [7,8]. En este caso se emplean dispersiones coloidales de Qdots previamente sintetizados. Los “linkers” son moléculas orgánicas que poseen dos grupos terminales en los extremos. Uno de los extremos se adhiere a la superficie de los Qdots y el otro extremo a la superficie del óxido nanoestructurado a sensibilizar.
- Adsorción directa [7,9]. En este caso al igual que en el anterior, se emplean dispersiones coloidales de Qdots previamente sintetizados. El método consiste simplemente en sumergir la membrana de óxido nanoestructurado en la dispersión coloidal de los Qdots durante determinados lapsos de tiempo en los que se logra la fisisorción de los mismos sobre la superficie del óxido.

Tanto el SILAR como el CBD, a pesar de no permitir un control de la forma ni del tamaño de los Qdots depositados, generan un contacto más íntimo entre el TiO<sub>2</sub> y los mismos, favoreciendo la transferencia de los electrones fotogenerados. Por otro lado, tanto la adsorción mediada por moléculas “linker” como la adsorción directa de Qdots sintetizados previamente, permiten un mayor control en la forma y el tamaño de los Qdots adsorbidos, por ende, de sus propiedades ópticas. La adsorción mediada por “linkers” permite alcanzar cubrimientos de tipo monocapa aunque la eficiencia de transferencia de carga resulta baja ya que los “linkers” pueden actuar como centros de recombinación de los electrones fotogenerados [10] además de constituir una capa pasivante de moléculas orgánicas que en ciertos casos puede llegar a impedir o retardar la inyección electrónica al TiO<sub>2</sub>. Se concluye que la adsorción directa es una metodología atractiva para lograr la sensibilización óptica, presentando pros y contras que se mencionarán en la sección siguiente.

*6.2 Estudio de la sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por el método de adsorción directa.*

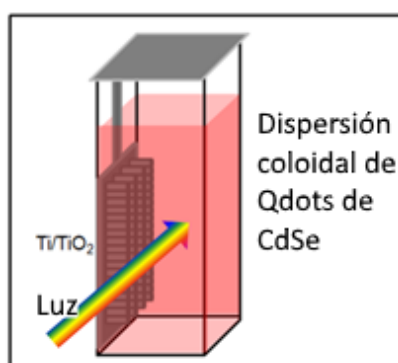
El proceso por el cual los Qdots (adsorbatos) se unen a la superficie de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> (adsorbente) es la adsorción física o fisisorción. Básicamente las fuerzas que llevan a esta fisisorción son fuerzas de dispersión o interacciones dipolo-dipolo [11] y probablemente también oclusión en los poros de la estructura de los nanotubos. Cabe destacar que, hasta el día de hoy, el proceso de adsorción no está completamente estudiado ni comprendido. Uno de los problemas fundamentales con la adsorción directa es la gran irreproducibilidad en cuanto al grado de cubrimiento debido a varios factores. En primer lugar, como ya se mencionó en capítulos anteriores, la superficie de los Qdots está cubierta por moléculas de estabilizante. El grado de cubrimiento superficial de los Qdots con estabilizantes depende fuertemente de la cantidad de pasos de purificación post-síntesis de los nanocristales [7]. Resulta intuitivo entonces, pensar que la adhesión de los Qdots al TiO<sub>2</sub> depende altamente de la química superficial de ambos con lo cual, el alto grado de irreproducibilidad en la química superficial de los Qdots da lugar a irreproducibilidad en la adsorción. Por la misma razón explicada anteriormente es que también la dispersión en la morfología y porosidad del TiO<sub>2</sub> también conlleva irreproducibilidad en el proceso de adsorción. Por otra parte, el solvente empleado en la dispersión coloidal de los Qdots tiene un rol fundamental en el equilibrio de adsorción como se explicará más adelante en la sección 6.2.3. Es por ello que para estudiar el proceso de adsorción directa es imprescindible emplear los mismos lotes de Qdots sintetizados y las mismas superficies de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Es importante destacar que las membranas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> fueron reutilizadas luego de la remoción de los Qdots adsorbidos utilizando un procedimiento de limpieza que consiste en la inmersión de los mismos en una solución de HNO<sub>3</sub> 1M bajo agitación constante durante 4 horas, seguida de un tratamiento térmico a 400 °C durante 2 horas en atmósfera de aire y finalmente la inmersión nuevamente en la solución de HNO<sub>3</sub> 1 M durante 30 minutos bajo agitación, posterior enjuague con agua MILLI-Q y secado en flujo de N<sub>2</sub>. De esta forma se logra disolver completamente el CdSe depositado en los nanotubos sin dañar la superficie y morfología del TiO<sub>2</sub> [12].

La principal ventaja de emplear la adsorción directa es que, además de mantenerse las propiedades ópticas y electrónicas de los Qdots sintetizados luego de su adsorción sobre los nanotubos es una técnica sencilla de llevar a cabo.

### 6.2.1 Caracterización del proceso de Adsorción directa

#### 6.2.1.1 Detalles técnicos de los equipamientos empleados

Para detectar los Qdots adsorbidos sobre la membrana de TiO<sub>2</sub> nanotubular, se empleó por un lado espectroscopía Raman, la cual fue llevada a cabo en un equipo LABRAM-HR, Horiba Jobin-Yvon. Por otra parte, se midieron los espectros de reflectancia difusa de los fotoánodos obtenidos usando un LED blanco y un espectrómetro Ocean Optics HR2000+. También se tomaron micrografías usando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM JEOL 2010) y de resolución atómica (JEOL ARM 200F), de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con los Qdots, los cuales fueron previamente removidos del sustrato de titanio mediante el raspado manual y también mediante la obtención de láminas empleando la técnica de “Focused Ion Beam” (FIB) empleando un equipo de FIB-SEM Crossbeam (Zeiss FIB-SEM Crossbeam). Por último, se usó la técnica de Espectroscopia de dispersión de energía (“Energy dispersión spectroscopy”, EDS) acoplada en el microscopio JEOL ARM 200F para mapeos químicos en las superficies estudiadas.



---

*Figura 1: Esquema experimental empleado para monitorear la adsorción directa de los Qdots de CdSe sobre los nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante espectrofotometría de absorción UV-Visible.*

---

Por otra parte, para monitorear la adsorción directa de los Qdots en el tiempo y construir la isoterma de adsorción, se empleó espectroscopía de absorción UV-Visible (UV-Vis Shimadzu). La membrana de titanio/nanotubos de  $TiO_2$  fue colocada contra una de las paredes laterales de la cubeta espectrofotométrica para no estorbar al haz de luz como se muestra en la Figura 1.

### 6.2.1.2 Detección de los Qdots adsorbidos sobre el $TiO_2$

La presencia de los Qdots de CdSe adsorbidos sobre los nanotubos de  $TiO_2$  se detectó en primer lugar midiendo el espectro de reflectancia difusa de las membranas de  $TiO_2$  nanotubulares sensibilizadas. En la Figura 2 pueden observarse los espectros de reflectancia difusa de la membrana y superpuesto al mismo el espectro de absorción de la dispersión coloidal de la muestra de Qdots en tolueno. Cuando se comparan los picos excitónicos de ambos espectros, puede observarse que no hay cambios perceptibles, lo cual indica claramente que las propiedades ópticas de los Qdots son retenidas luego de la adsorción.

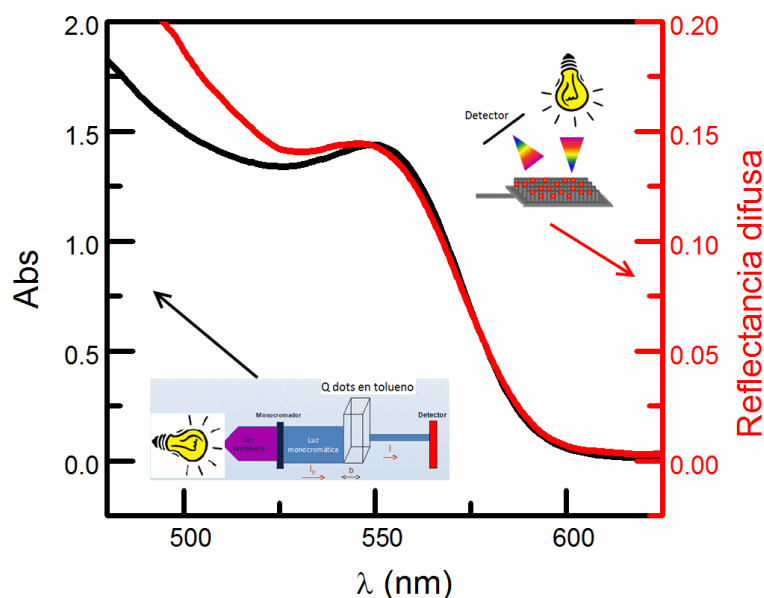


Figura 2: Espectros de absorción de la dispersión de Qdots de CdSe en tolueno y de reflectancia difusa de la membrana de nanotubos modificada con los mismos Qdots.

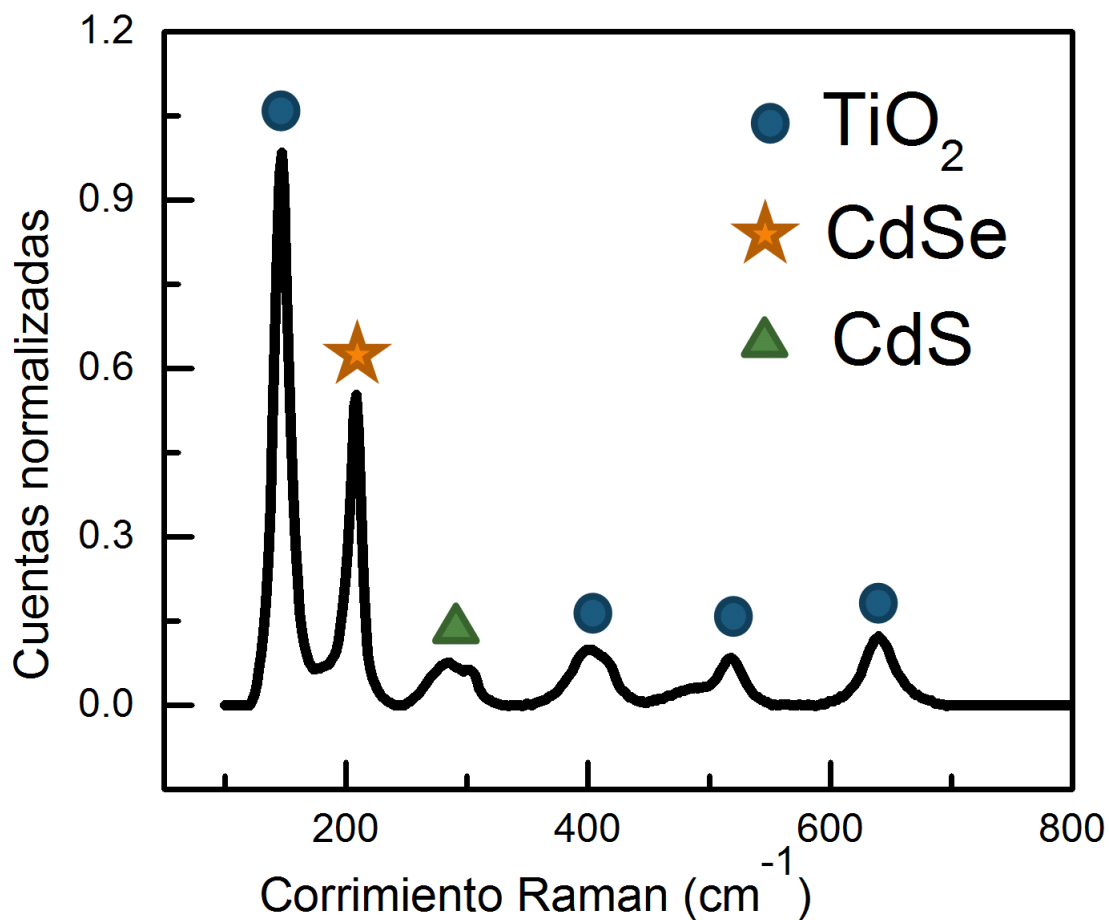


Figura 3: Espectro Raman de la membrana de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados ópticamente con Qdots de CdSe.

Otra forma de detectar la presencia de Qdots de CdSe adsorbidos sobre los nanotubos es el empleo de la espectroscopía Raman sobre el fotoánodo obtenido. En dicho espectro (Figura 3) pueden observarse en primer lugar las señales características del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa a  $\Delta\tilde{\nu}=146, 398, 518$  y  $638 \text{ cm}^{-1}$ . Las señales a  $\Delta\tilde{\nu}=638, \Delta\tilde{\nu}=389$  y  $\Delta\tilde{\nu}=515 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a modos vibracionales activos de los enlaces Ti-O del octaedro y la señal a  $\Delta\tilde{\nu}=144 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración del enlace Ti-Ti [13]. Por otra parte, también se detecta la señal típica del fonón óptico longitudinal de la estructura cristalina de los Qdots de CdSe a  $\Delta\tilde{\nu}=208 \text{ cm}^{-1}$ , como ya se mencionó en el capítulo 2. Por último también puede observarse una señal a  $\Delta\tilde{\nu}=285 \text{ cm}^{-1}$  que es

Capítulo 6: *Sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por adsorción directa* característica de la estructura wurzita de CdS [14]. Debe tenerse en cuenta que los espectros Raman fueron tomados luego de haberse realizado mediciones electroquímicas en las cuales los nanotubos sensibilizados fueron sumergidos en una solución acuosa de Na<sub>2</sub>S. En este caso, el S<sup>2-</sup> pudo haber reemplazado al Se<sup>2-</sup> en la superficie de los Qdots, dando lugar a vibraciones correspondientes a CdS [15].

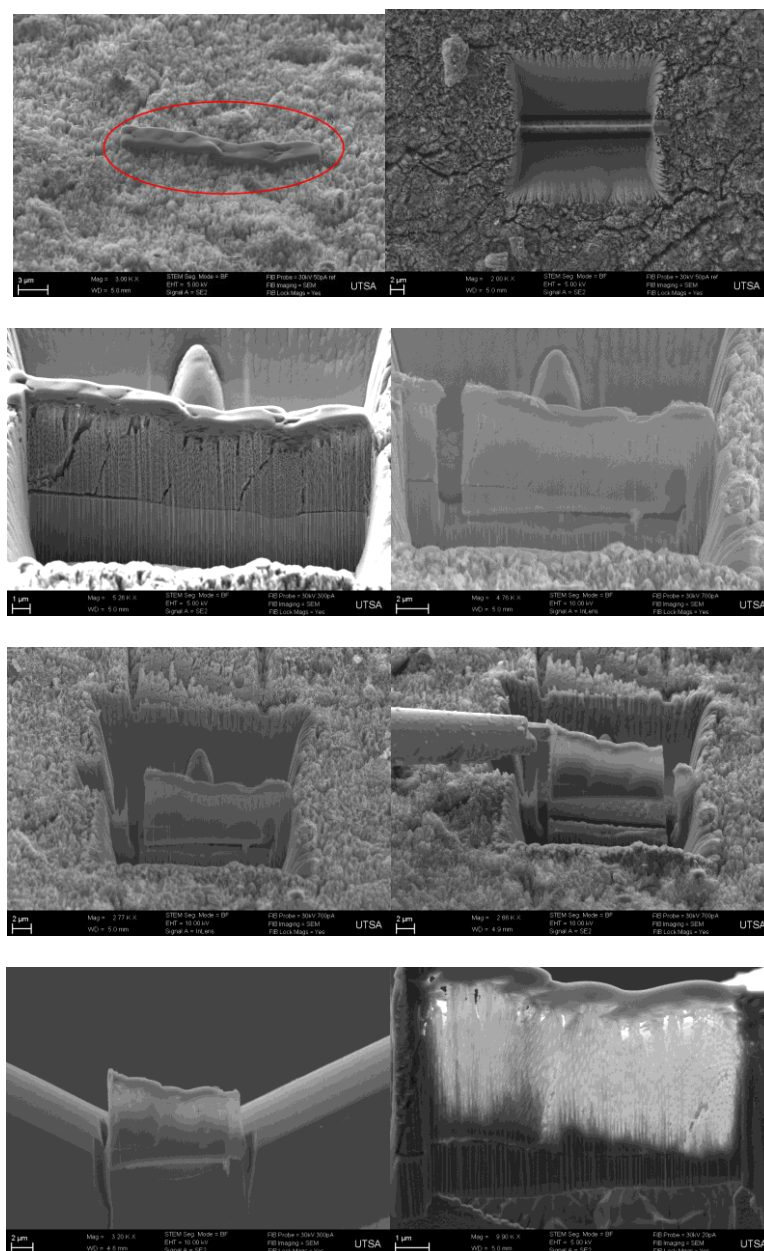
Para detectar mediante microscopías de transmisión electrónica de alta resolución y resolución atómica la presencia de Qdots de CdSe adsorbidos sobre las paredes de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> se procedió a preparar 2 tipos de muestras. Por un lado, se rasparon los nanotubos de TiO<sub>2</sub> solos y con Qdots de CdSe adsorbidos, para separarlos del sustrato de Ti, se dispersó dicha muestra en un pequeño volumen de agua y se depositaron sucesivas gotas de dicha dispersión en rejillas TEM de tipo “lacey carbon”. Por otra parte, se obtuvieron láminas del grosor de aproximadamente 1 nanotubo a través de la técnica de FIB, la cual será explicada más adelante. Las muestras obtenidas por ambos métodos fueron caracterizadas por microscopía TEM de alta resolución y microscopía STEM de resolución atómica. Básicamente, la diferencia principal entre los dos tipos de muestras es que mediante el raspado de los nanotubos, se obtienen solo secciones de los mismos ya que se rompen en el mismo raspado, con lo cual en dichas muestras es muy difícil encontrar tubos enteros y además detectar que extremo corresponde a las bocas y cual a las bases, haciendo imposible la determinación de la distribución de Qdots a lo largo de los mismos. De lo contrario, cuando se obtienen láminas de nanotubos, es posible obtener nanotubos enteros y además ubicar las bocas y bases los mismos. La importancia principal de preparar las muestras a través de ambos métodos radicó en detectar el daño generado por la técnica FIB en las muestras ya que el haz de iones responsable de generar los cortes de las muestras consta de iones de Galio y se ha reportado que dependiendo de las muestras pueden generarse depósitos de clusters o agregados de Ga sobre la superficie de las muestras.

La técnica de FIB es básicamente una metodología para la obtención de láminas o películas finas de materiales con el propósito de generar películas de un espesor tal que puedan ser fácilmente caracterizadas por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión, para lo cual se requieren muestras de no más de 100 nm de espesor. Es también una técnica de alta complejidad ya que se manipulan objetos a escala

Capítulo 6: *Sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por adsorción directa*

nanométrica, adentro de la cámara de un microscopio SEM, constantemente visualizado a través de la microscopía electrónica de barrido lo que va ocurriendo con la muestra. En primer lugar, se debe encontrar el punto de coincidencia en el cual el foco de haces de electrones del SEM y de iones del FIB coinciden. En la Figura 4 se muestran los pasos del procedimiento completo para extraer láminas de la muestra de nanotubos. En primer lugar, se selecciona la zona de la muestra en donde se desea obtener la lámina y se le hace un depósito por encima que puede ser de Carbono o de algún tipo de metal con el propósito de proteger la muestra del haz de iones que va a cortar alrededor de dicha zona. Posteriormente, se procede a realizar cortes con el haz de iones alrededor de la zona demarcada por el depósito del carbono. Luego se realizan cortes en la lámina con el propósito de despegarla del resto de la muestra. Para extraer la lamela de la muestra, se suelda un extremo de la misma a una punta móvil (OMNIPROBE) y se la transporta hacia la media rejilla TEM que se encuentra en otra posición del portamuestras, dentro de la cámara del SEM. Luego se posiciona la película obtenida en alguna zona de la media rejilla, se la suelda con Pt por los extremos y finalmente se la desuelda de la punta OMNIPROBE. Finalmente, se le deben hacer una serie de “adelgazamientos” a la lámina con el haz de FIB de baja energía, para que la misma quede del grosor óptimo para poder ser observada en el TEM. En la Figura 5 pueden observarse micrografías tomadas en el modo “High-angle annular dark-field imaging (HAADF)” del STEM de resolución atómica de una muestra de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe adsorbidos, que fue raspada del sustrato de titanio mientras que en la Figura 6 se observan las micrografías de la lamela tomada de la misma muestra.





*Figura 4: Micrografías SEM tomadas durante todo el proceso de extracción de una lámina a partir de una muestra de nanotubos de  $TiO_2$  modificados con Qdots de CdSe.*

En ambos casos se observa que las paredes de los nanotubos se encuentran recubiertas de estructuras esféricas pequeñas de otro material diferente al de las

Capítulo 6: *Sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por adsorción directa*

paredes de los tubos, lo cual puede afirmarse por el cambio de contraste en la imagen. En el modo HAADF, los elementos más pesados o de mayor número atómico se observan más brillantes en comparación con los más livianos, con lo cual los elementos constituyentes de las estructuras que tapizan las paredes de los tubos, están compuestas de elementos más pesados que el Ti como lo son tanto el Cd como el Se. Dichas estructuras esféricas que aparecen tanto en los tubos raspados como en la lámina, tienen un tamaño promedio de 1,8 nm, es decir que son más pequeñas en comparación con los Qdots sintetizados que se emplearon originalmente en la adsorción directa, los cuales presentaban un tamaño de 3,2 nm. En las imágenes de alta magnificación de la Figura 5 también se observan átomos más brillantes sobre la superficie del Titanio por lo que una explicación posible de la disminución del tamaño de los Qdots puede ser que los mismos se desintegran por el daño que les genera el mismo haz de electrones del microscopio o los sucesivos ciclos de luz/oscuridad y medidas de fotocorriente y fotopotencial que se llevaron a cabo con el fotoánodo en cuestión antes de su caracterización por microscopía electrónica. Por otro lado, en las micrografías de la película fina obtenida por FIB, se observan agregados de mayores tamaños que son aglomeraciones de Qdots de CdSe, lo cual se confirmó con el análisis por EDS sobre uno de dichos aglomerados que se muestra en la Figura 7. Cabe destacar la presencia de Galio en el análisis de EDS, proveniente del haz de iones del FIB. Resulta complicado entonces distinguir Qdots de clusters de Ga.

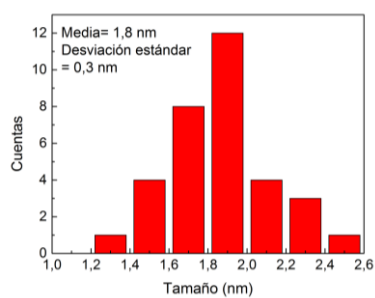
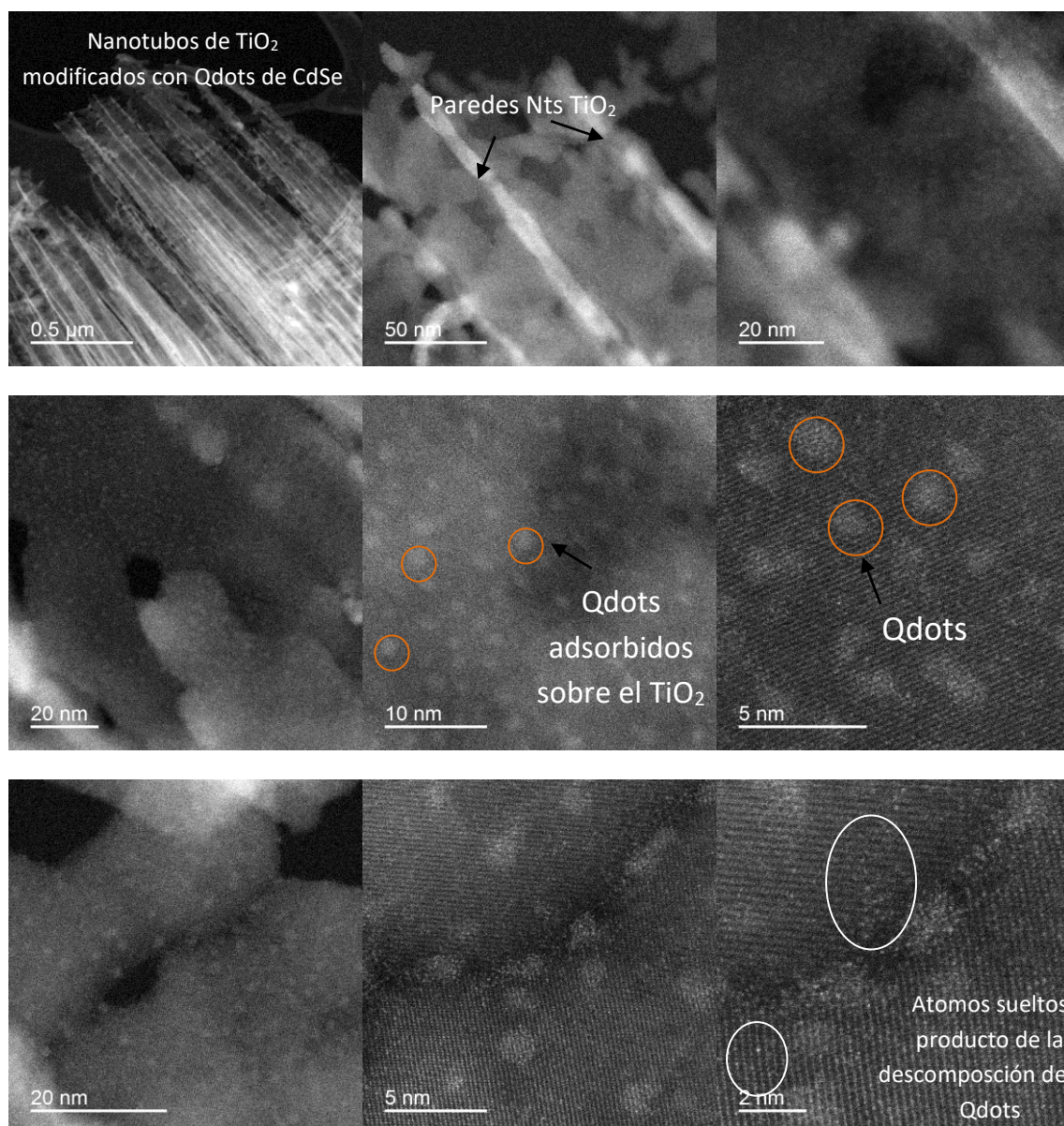
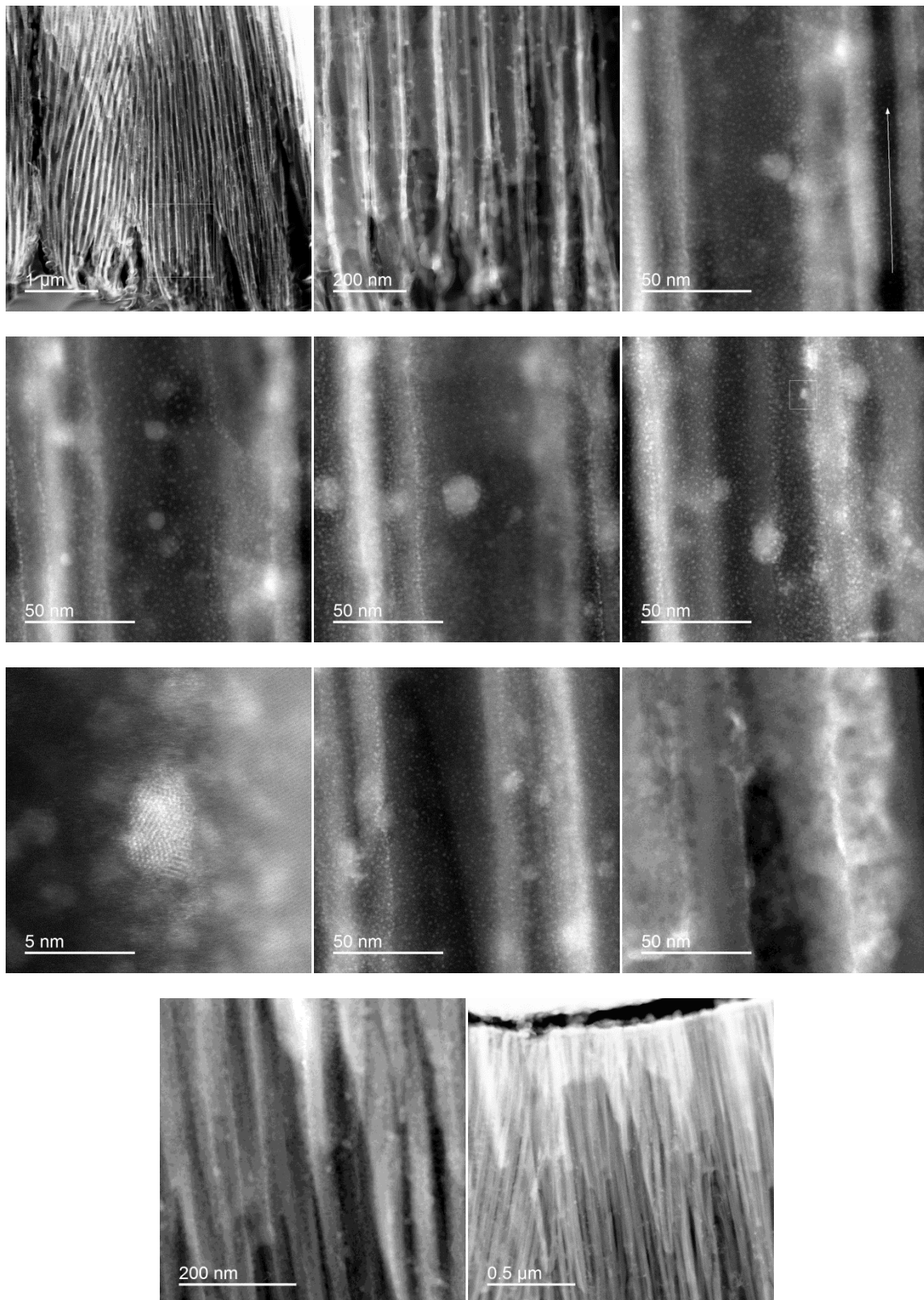


Figura 5: Imágenes tomadas con el STEM en modo HAADF de una muestra de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados con Qdots de CdSe que fueron raspados del sustrato de Ti. Algunos Qdots adsorbidos se encuentran señalados con círculos naranjas. Abajo: Histograma de tamaños de los Qdots adsorbidos.

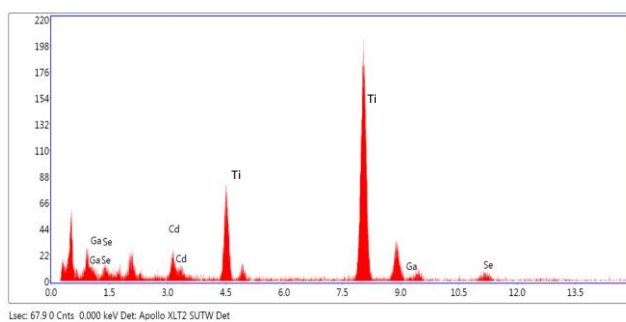
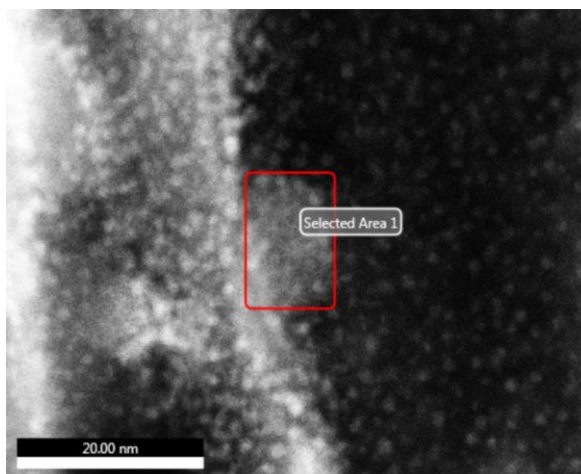




---

*Figura 6: Imágenes tomadas con el STEM en modo HAADF de una lámina tomada de la misma muestra de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados con Qdots de CdSe de la Figura 5.*

---



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Error%	KABFactor
CdL	40.19	30.17	7.01	16.72	1.91
GaK	41.77	50.55	14.23	7.20	1
SeK	18.04	19.28	4.61	21.10	1.39

Figura 7: Análisis por EDS de una zona de la lámina en donde se encuentra un agregado de Qdots de CdSe.



Por último, en la Figura 8, se observa en resolución atómica, una red correspondiente a una parte de uno de los aglomerados. Cuando se midieron las distancias interplanares, se encontró que dicha red pertenece al plano (110) del CdSe.

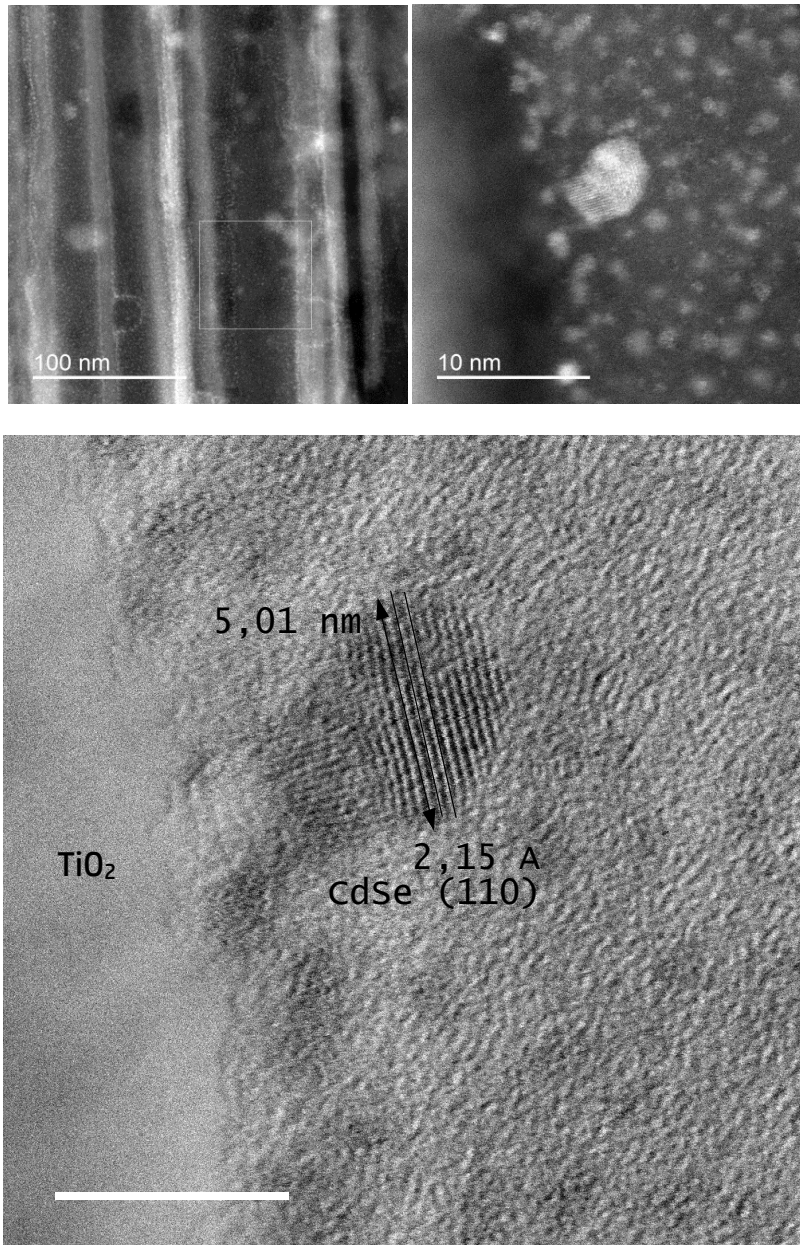


Figura 8: Imagen de resolución atómica de la red perteneciente a CdSe.

6.2.1.3 Construcción de la isoterma de adsorción

Para estudiar la adsorción directa en el tiempo se hizo uso de la técnica de espectroscopía de absorción UV-Visible, empleando dispersiones coloidales de diferentes concentraciones de Qdots de CdSe. Para comenzar se tomó la línea de base con la dispersión coloidal de Qdots de CdSe en tolueno. Luego, la membrana de nanotubos de  $TiO_2$  se sumergió en dicha dispersión y se comenzaron a registrar los espectros de absorción, que resultaron negativos, demostrando así la disminución en la concentración de Qdots en la dispersión coloidal a medida que fue ocurriendo la adsorción de Qdots sobre la superficie de los nanotubos de  $TiO_2$  (Figura 9). Este procedimiento fue llevado a cabo empleando dispersiones coloidales de diferentes concentraciones de Qdots. El cambio en la absorción ( $\Delta Abs$ ) a 551 nm (pico excitónico) en el tiempo es proporcional a la cantidad de Qdots adsorbidos. El  $\Delta Abs$  finalmente alcanzó un valor constante luego de aproximadamente 7 horas en todos los casos.

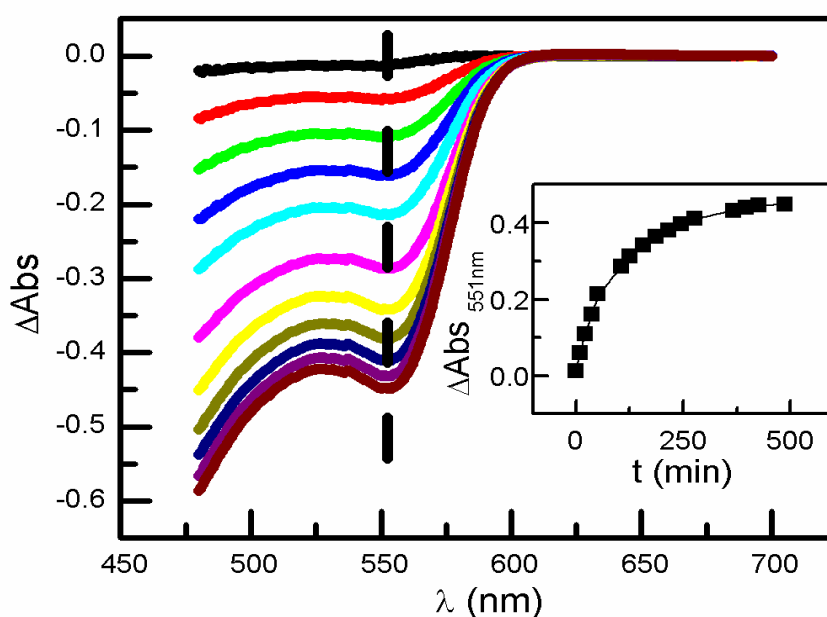


Figura 9: Espectros de absorbancia mostrando la disminución en el tiempo de la concentración de Qdots en la dispersión coloidal a medida que son adsorbidos sobre los nanotubos de  $TiO_2$ . Inset: Cambio en la absorción a 551 nm (pico excitónico) en el tiempo durante el proceso de adsorción.

Se obtuvo la isoterma de adsorción empleando los resultados de los máximos en el  $\Delta\text{Abs}$  a 551 nm y la absorbancia final ( $\text{Abs}_{551\text{nm}}^{\text{final}}$ ) a la misma longitud de onda de las dispersiones coloidales de las distintas concentraciones. Esta isoterma fue linealizada y ajustada con el modelo de Langmuir (Figura 10). Este resultado fue respaldado por lo que se reporta en trabajos anteriores [16].

El modelo de Langmuir representa un equilibrio de adsorción en el cual:

- La energía de adsorción es la misma para cualquier sitio de adsorción disponible en el adsorbente y es independiente del grado de cubrimiento superficial.
- La adsorción ocurre solo en sitios localizados, sin interacciones entre adsorbatos.
- El máximo de adsorción genera un cubrimiento en forma de monocapa.

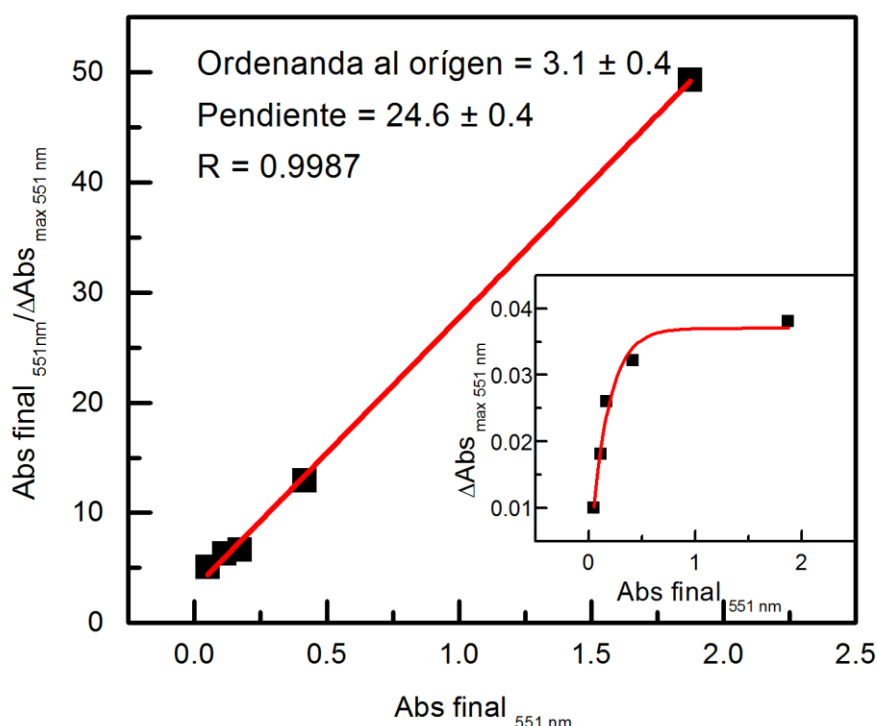


Figura 10: Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción linealizada de Qdots desde dispersiones coloidal en tolueno sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  basados en el modelo de Langmuir. Inset: Isoterma de adsorción.



A continuación, se presenta la derivación completa de las ecuaciones que representan el modelo de Langmuir y la relación de los términos en la ecuación final con los parámetros medidos de  $\Delta Abs$  y  $Abs_{551nm}^{final}$ .

$$S_{ads} + A_{sol} \Leftrightarrow SA \quad K_{ads} = \frac{[SA]}{[A_{sol}][S_{ads}]}$$

$$S_{totales} = S_{ocupados} + S_{libres} = [SA] + [S_{ads}] = [SA] + \frac{[SA]}{K_{ads}[A_{sol}]}$$

$$[SA] = \frac{S_{totales}}{1 + \frac{1}{K_{ads}[A_{sol}]}} = \frac{K_{ads}[A_{sol}]S_{totales}}{1 + K_{ads}[A_{sol}]}$$

$$\frac{[A_{sol}]}{[SA]} = \frac{[A_{sol}](1 + K_{ads}[A_{sol}])}{K_{ads}[A_{sol}]S_{totales}} = \frac{1}{K_{ads}S_{totales}} + \frac{1}{S_{totales}}[A_{sol}]$$

$$\frac{[A_{sol}]}{[SA]} = \frac{1}{K_{ads}S_{totales}} + \frac{1}{S_{totales}}[A_{sol}] \cong \frac{Abs_{551nm}^{final}}{\Delta Abs} = B + A \times Abs_{551nm}^{final}$$

$[S_{ads}]$  es la concentración superficial de sitios libres de adsorción en el adsorbente (nanotubos de TiO<sub>2</sub>),  $[A_{sol}]$  es la concentración del adsorbato (Qdots) en solución y  $[SA]$  corresponde a la concentración superficial del adsorbato. Todas estas magnitudes corresponden al equilibrio de adsorción, el cual posee una constante de equilibrio determinada.  $S_{totales}$  son los sitios totales disponibles, es decir la suma de los sitios ocupados y de los sitios libres.

## 6.2.2 Caracterización de la respuesta fotoelectroquímica de las membranas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas con Qdots de CdSe, empleadas como fotoánodos

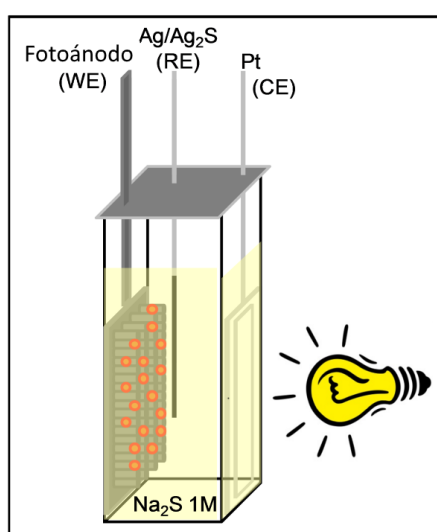
### 6.2.2.1 Detalles técnicos de los equipamientos empleados

Las medidas de fotocorriente producida se llevaron a cabo iluminando el fotoánodo con luz blanca como se describe a continuación. Los experimentos fotoelectroquímicos se llevaron a cabo en una celda de 3 electrodos construida en una

Capítulo 6: *Sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por adsorción directa*

cubeta espectrofotométrica estándar de 1 cm de paso óptico. El fotoánodo fue el electrodo de trabajo, un alambre de Pt fue empleado como contraelectrodo y un electrodo de Ag<sub>2</sub>S/Ag fue empleado como referencia como se muestra en la Figura 11. Como electrolito se empleó una solución acuosa 1 M de sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S.xH<sub>2</sub>O 60-62%, Riedel-de Hæn). La celda fue iluminada con un haz enfocado proveniente de una lámpara de Xe de 150W. La fotocorriente y fotopotencial se midieron empleando un potenciostato (PGSTAT-101, Autolab). Las mediciones de IPCE fueron llevadas a cabo empleando la misma fuente de luz acoplada a un monocromador.

La espectroscopía de impedancia electroquímica de los fotoánodos obtenidos, dispuestos en el arreglo anteriormente explicado en la celda fotoelectroquímica, se llevó a cabo con un potenciostato con módulo FRA (CHI 660). El rango de frecuencias empleado fue de 0,005 a 105 Hz y la amplitud en la oscilación de la perturbación de potencial fue de 10 mV. Las medidas realizadas fueron a oscuras.



---

*Figura 11: Esquema experimental de la celda empleada para las mediciones fotoelectroquímicas del fotoánodo construido.*

---

6.2.2.2 Mediciones de fotocorriente generada por los fotoánodos obtenidos

Otra forma más indirecta en relación con las expuestas en la sección anterior para detectar la adsorción de los Qdots de CdSe sobre los nanotubos de  $TiO_2$  consiste en registrar la respuesta fotoelectroquímica asociada a dicha adsorción, por ejemplo, mediante las medidas de fotocorriente producida al iluminar el fotoánodo con luz blanca luego de diferentes tiempos de inmersión de la membrana de nanotubos en la dispersión coloidal concentrada de Qdots en tolueno. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la fotocorriente máxima medida, así como también la forma del perfil de desarrollo temporal de la fotocorriente, dependen del potencial aplicado entre el electrodo de referencia y el fotoánodo como puede observarse en la Figura 12 A.

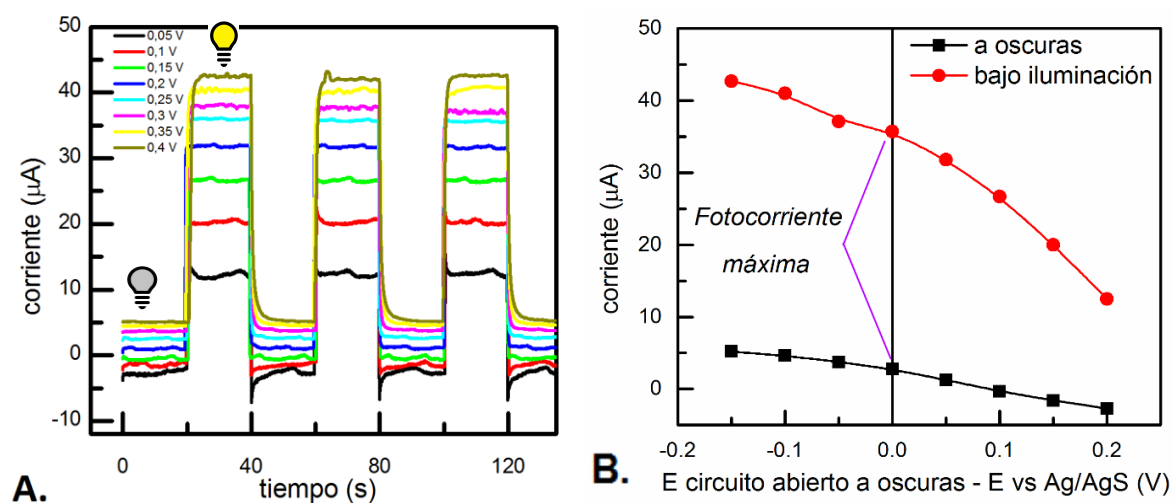
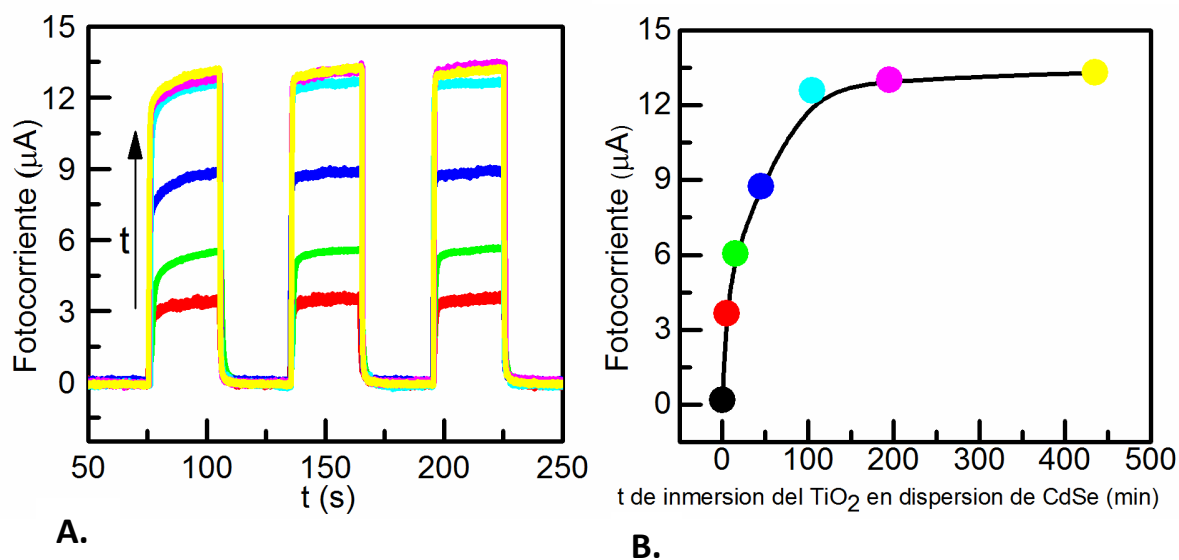


Figura 12: A. Perfiles temporales de fotocorriente alcanzada empleando como fotoánodo la membrana de nanotubos de  $TiO_2$  modificada con Qdots de CdSe en sucesivos ciclos de luz blanca-oscuridad a distintos potenciales aplicados B. Curva  $i$  vs  $V$

Es notable que la fotocorriente producida a potenciales aplicados negativos resulta menor respecto a la producida a potenciales positivos. Esto es debido a que cuando polariza positivamente el fotoánodo, los electrones fotogenerados tienden más fuertemente a ser transportados hacia el contacto metálico a diferencia de lo que ocurre cuando se polariza negativamente, es decir que se “carga” el fotoánodo. Es por ello que,

Capítulo 6: *Sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por adsorción directa* resulta importante definir un valor de potencial aplicado para monitorear la fotocorriente generada luego de diferentes tiempos de adsorción de Qdots. Para ello se realizaron las medidas de curvas *i* vs *V* para de esa forma detectar el potencial en el cual el fotoánodo genera la máxima fotocorriente (equivalente a lo que es la corriente de cortocircuito), como se observa en la Figura 12 B. Dicho valor de fotocorriente fue el valor que se comparó a diferentes tiempos de inmersión de la membrana de nanotubos en la dispersión coloidal de Qdots de CdSe.

En la Figura 13 A se muestran los perfiles de desarrollo temporal de fotocorriente al iluminar el fotoánodo y polarizarlo al potencial adecuado en cada caso. Cada conjunto de perfiles fue medido luego de inmersiones secuenciales de la membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en la dispersión de Qdots, durante los tiempos indicados. En la Figura 13 B se muestran los valores de fotocorriente máximos en función del tiempo de inmersión y puede observarse que el valor alcanzado de fotocorriente va aumentando conforme aumenta el tiempo de inmersión de la membrana de nanotubos en la dispersión coloidal del Qdots hasta llegar a un valor constante.



*Figura 13: A. Perfiles temporales de fotocorriente a distintos tiempos de inmersión de la membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en dispersiones coloidales concentradas de Qdots de CdSe en tolueno. B. Fotocorriente alcanzada en función del tiempo de inmersión de los nanotubos en las dispersiones de Qdots.*

A partir de estos datos es posible afirmar que luego de un determinado tiempo de adsorción se alcanza un valor límite de Qdots adsorbidos lográndose una eficiencia máxima, a diferencia de cuando se emplean conglomerados de nanopartículas de  $TiO_2$  interconectadas, en donde se observa que luego de un cierto tiempo de adsorción, en el cual se llega a un máximo en la fotocorriente generada, la misma empieza a disminuir [10]. Este hecho es debido a que cuando se emplean conglomerados nanoparticulados, llega un punto en el cual los Qdots comienzan a bloquear los poros interpartícula, con lo cual se genera un bloqueo mecánico que impide la penetración del electrolito a través de la red de nanopartículas. Al no poder penetrar el electrolito que contiene la cupla redox hacia algunas zonas del fotoánodo, no hay en la cercanía de los Qdots, especies captadoras de huecos, con lo cual los electrones fotogenerados recombinan internamente y se genera una pérdida en la eficiencia global del fotoánodo. En cambio, los nanotubos ofrecen estructuras más abiertas con lo cual no hay canales de poros que se puedan bloquear.

#### 6.2.2.3 IPCE

Otra de las respuestas fotoelectroquímicas asociadas a la adsorción de Qdots sobre el  $TiO_2$  se ve reflejada en la IPCE. Como ya se mencionó en el capítulo 2 la eficiencia cuántica o IPCE (“incident photon to charge efficiency) indica cuan eficientemente el dispositivo fotovoltaico convierte la luz incidente en energía eléctrica a una dada longitud de onda y se define como:

$$IPCE(\lambda) = \frac{ne^-}{n_{\text{fotonesinc}}\lambda}$$

en donde  $ne^-$  es el número de electrones fotogenerados, obtenidos a partir de la fotocorriente medida y  $n_{\text{fotonesinc}}\lambda$  es el número de fotones incidentes sobre el fotoánodo a una dada longitud de onda.

Como se muestra en la Figura 14, el espectro de IPCE de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  solos muestra que los mismos empiezan a generar fotocorriente cuando se los ilumina con radiación con longitudes de onda menores a 400 nm, lo cual se condice con la teoría que dice que la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia a la de conducción debe ser por lo menos igual a la energía del band gap, que se encuentra en la zona de la región UV del espectro electromagnético. Cuando se sensibilizan ópticamente los nanotubos con Qdots de CdSe, se muestra un aumento de IPCE en la zona correspondiente a la región visible del espectro electromagnético ( $\lambda$  entre 400 y 700 nm), indicando que la fotocorriente se empieza a generar cuando se ilumina el fotoánodo con luz de dicha energía.

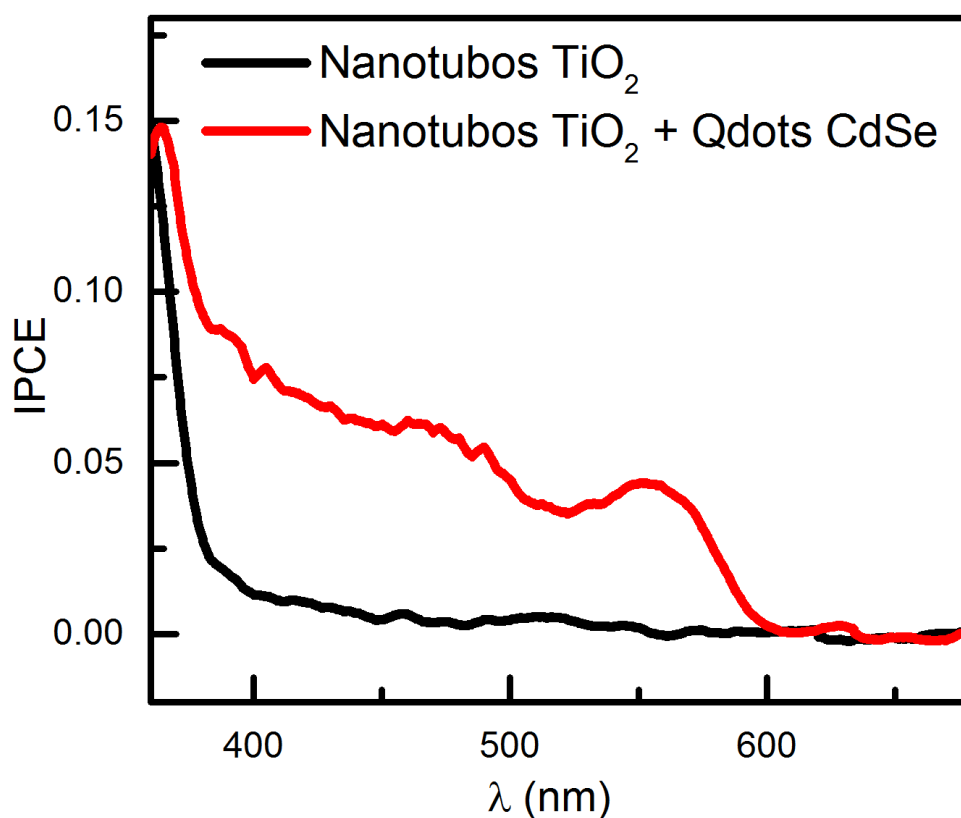


Figura 14: Espectros de IPCE de una membrana de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sola y modificada con Qdots de CdSe

Por otra parte, cuando se comparan el espectro de IPCE de la membrana de nanotubos modificada con los Qdots de CdSe con el espectro de absorción de la dispersión de Qdots en tolueno como se muestra en la Figura 15, pueden observarse similitudes en cuanto a la forma. Es notable el pico excitónico bien marcado y a la misma  $\lambda$  en ambos espectros, indicando que las propiedades ópticas de los Qdots se mantienen luego de su adsorción.

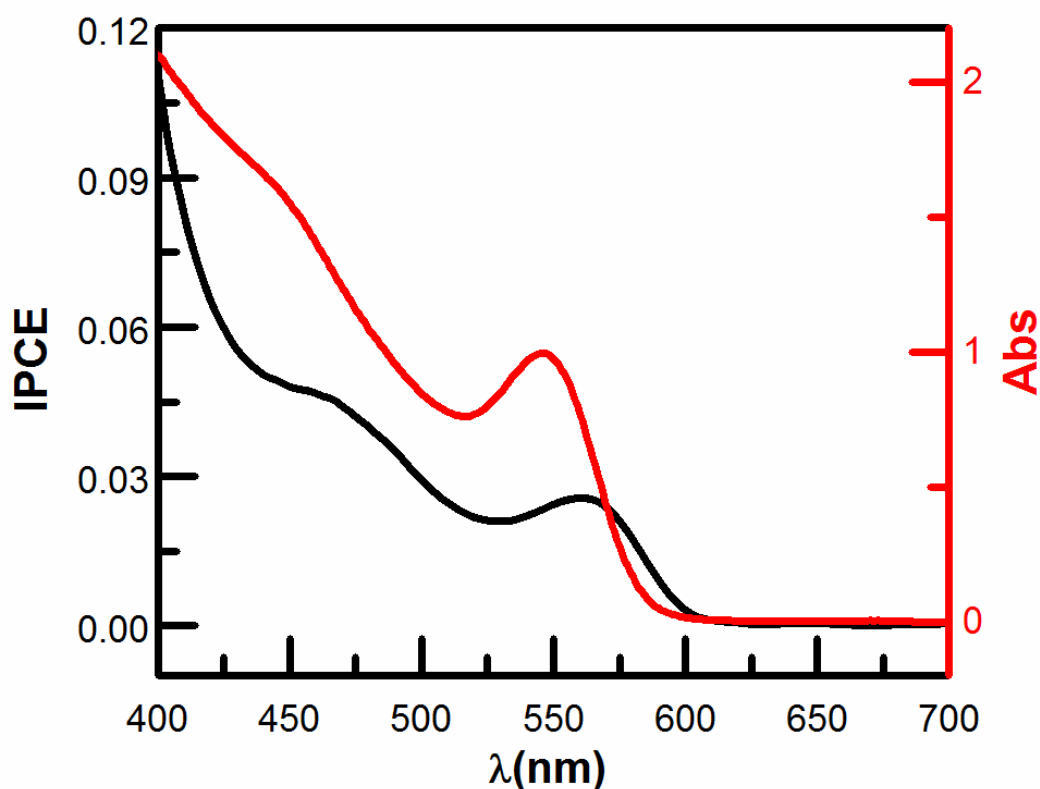


Figura 15: Espectros de IPCE de la membrana de nanotubos modificada con los Qdots de CdSe y de absorción de la dispersión de Qdots en tolueno.

6.2.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica

El comportamiento de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en cuanto a la espectroscopía de impedancia electroquímica puede ser interpretado a través del uso de un modelo de dos capas de óxido como se muestra en la Figura 16. Una de las capas es la subyacente a los nanotubos y es la que se encuentra adherida directamente a la superficie del titanio metálico. Esta puede ser considerada similar a lo que es una capa compacta de óxido. La otra de las capas de óxido del modelo está constituida por las paredes de los nanotubos [17].

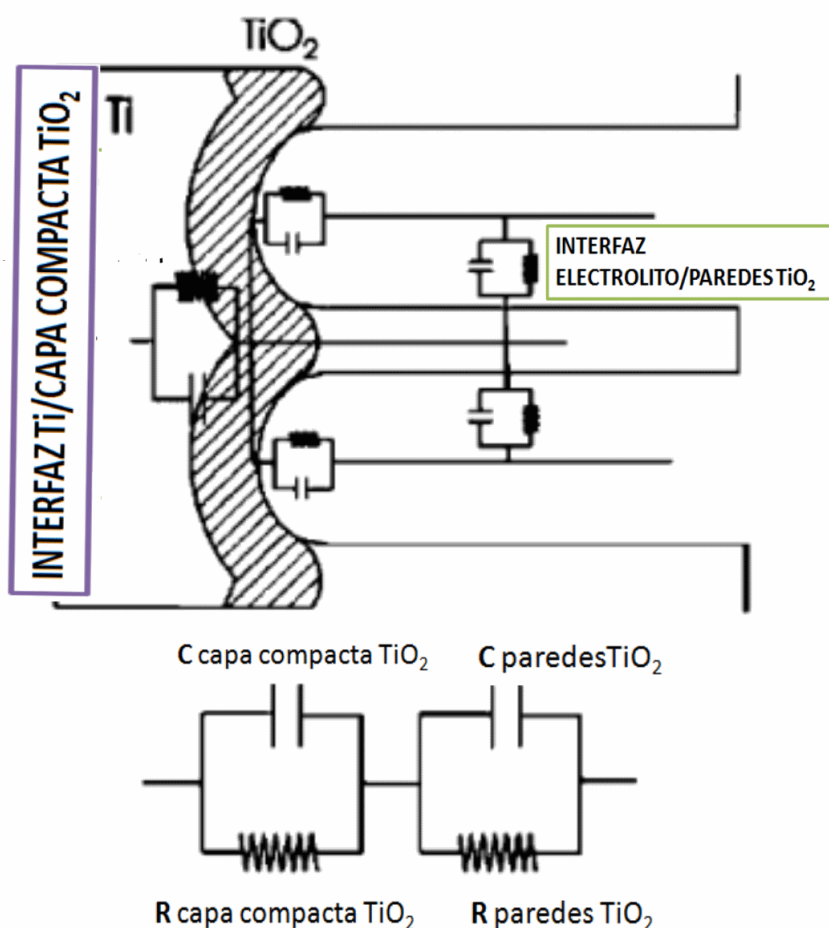


Figura 16: Representación de las interfaces  $\text{Ti}/\text{capa compacta de TiO}_2$  y  $\text{paredes de nanotubos de TiO}_2/\text{electrolito}$  con elementos de circuitos equivalentes. Imagen adaptada de [17].



Los resultados de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica llevada a cabo empleando como electrodo de trabajo la membrana de nanotubos de  $TiO_2$  crecida sobre titanio metálico, antes y después de ser sensibilizada ópticamente con los Qdots de CdSe se muestran en la Figura 16. El circuito equivalente que ajusta en ambos casos es el que se muestra en la misma Figura 17 y es, tal como se explicó anteriormente en base a lo reportado en bibliografía, coincidente con el modelo de dos capas de óxido. Sin embargo, representar cada interfaz titanio/óxido compacto de  $TiO_2$  y paredes de nanotubos  $TiO_2$ /electrolito con circuitos que constan de una resistencia y un capacitor, se encontró que, en lugar de emplear capacitores, ajustan mejor los elementos de fase constante o CPE. Un elemento de fase constante es básicamente un capacitor que no es ideal.

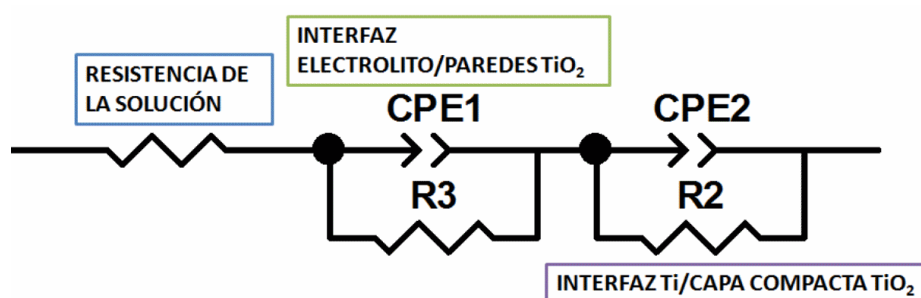


Figura 17: Circuito equivalente resultante del ajuste de los resultados obtenidos en ambos casos.

Cabe destacar que cuando se lleva a cabo el estudio de espectroscopia de impedancia empleando nanotubos sensibilizados con Qdots de CdSe, no se agregan ni quitan partes del circuito equivalente que ajusta para los nanotubos solos. Sin embargo, sí se producen cambios en las magnitudes de resistencia y capacitancias de la interfaz paredes de nanotubos de  $TiO_2$ /electrolito. Se pueden calcular los tiempos característicos de cada uno de los circuitos equivalentes que representan cada una de las interfaces en base a las siguientes fórmulas,

$$\tau_1 = C_{\text{electrolito/paredesTiO}_2} \times R_{\text{electrolito/paredesTiO}_2}$$

$$\tau_2 = C_{\text{Ti/capacompacta TiO}_2} \times R_{\text{Ti/capacompacta TiO}_2}$$

Estos tiempos calculados dan idea de los tiempos de transferencia de carga entre cada interfaz. Puede observarse que los tiempos característicos de transferencia de carga en ambas interfaces son dependientes del potencial aplicado y que son menores en el caso de la interfaz titanio/óxido compacto de  $\text{TiO}_2$  en comparación con paredes de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ /electrolito. Cuando se comparan estos tiempos característicos en función del potencial aplicado, al emplear nanotubos solos con nanotubos sensibilizados con Qdots (Figura 18), puede observarse que se producen mayormente cambios en el tiempo característico de transferencia de carga en la interfaz paredes de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ /electrolito.

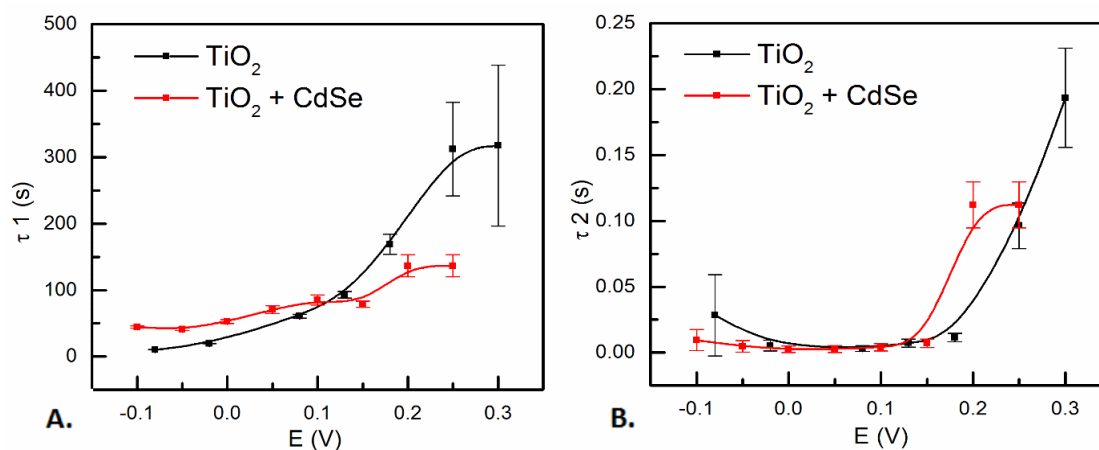


Figura 18: tiempos de transferencia de carga en las interfaces A. paredes de nanotubos  $\text{TiO}_2$ /electrolito ( $\tau_1$ ) y B. titanio/óxido compacto de  $\text{TiO}_2$  ( $\tau_2$ ) en el caso de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  solos y sensibilizados con CdSe.

En conclusión, los Qdots adsorbidos sobre nanotubos de  $TiO_2$  no cambian los componentes del circuito equivalente que representa la membrana de nanotubos sola pero sí modifican propiedades electrónicas como las capacitancias y resistencias de transferencia de carga entre las paredes de los nanotubos y especies del electrolito.

### 6.2.3 Estudio de la influencia de la polaridad del solvente de dispersión en la adsorción directa

Se ha reportado previamente [7,11,18] una baja cantidad adsorbida de Qdots sobre conglomerados nanoparticulados de  $TiO_2$  cuando se emplea tolueno como solvente en las dispersiones coloidales de Qdots para llevar a cabo la adsorción directa, con lo cual se lo reemplazó por cloroformo o diclorometano sin ninguna explicación convincente acerca de la causa del cambio de solvente. En esta sección se presentan los estudios llevados a cabo sobre la adsorción directa empleando dispersiones coloidales de Qdots en solventes de diferentes polaridades y como afecta la polaridad del solvente al equilibrio de adsorción.



---

*Figura 19: Esquema de las diferentes partes de un sistema que influyen en el equilibrio del proceso de adsorción.*

---

Además de las interacciones adsorbato-adsorbente, las interacciones adsorbato-solvente y adsorbente-solvente también deben ser consideradas para analizar el proceso de adsorción como se muestra en el esquema de la Figura 19 [19]. En otras palabras, el solvente puede competir con el adsorbato por los sitios de adsorción del adsorbente o evitar la adsorción de los adsorbatos manteniéndolos solubles y estables en la fase líquida. Por ejemplo en la referencia [20] se reporta un aumento en la cantidad adsorbida de contaminantes orgánicos hidrofóbicos sobre carbón activado cuando aumenta la polaridad del solvente debido al efecto hidrofóbico que se genera. Desde un punto de vista termodinámico, la adsorción de compuestos hidrofóbicos desde solventes polares se torna favorable debido a que las moléculas de solvente que se estructuran alrededor de los adsorbatos son liberadas luego de que se lleva a cabo el proceso de adsorción, aumentando de esa forma la entropía del sistema. Este fue el punto de partida para comenzar a estudiar la forma en la que afecta el aumento en la polaridad del solvente de dispersión de los Qdots en el equilibrio de adsorción sobre el TiO<sub>2</sub> ya que los Qdots básicamente son hidrofóbicos al estar estabilizados como se explicó anteriormente con ácidos grasos y fosfinas de cadena larga.

#### *6.2.3.1 Relación entre cantidad de Qdots adsorbidos y fotocorriente generada*

Para estudiar la influencia de la polaridad del solvente empleado para dispersar Qdots sobre el equilibrio de adsorción [21], se probaron mezclas de diferentes constantes dieléctricas de tolueno-acetona o tolueno-acetonitrilo en diferentes proporciones. La concentración de Qdots usada fue aquella correspondiente al valor en donde se alcanza la cantidad máxima de Qdots adsorbidos en la isoterma obtenida empleando tolueno como solvente de dispersión (sección 6.2.1.3).

En primer lugar, se determinó el rango de polaridades de solvente en el cual los Qdots siguen siendo redispersables (Figura 20). Los Qdots resultaron ser redispersables desde 100 % tolueno hasta la mezcla 60% acetona 40% tolueno y precipitan cuando el porcentaje de acetona es mayor. Se ha reportado que ocurre una contracción de la capa de moléculas estabilizantes cuando los Qdots se ponen en contacto con solventes polares [22]. Este efecto causa una disminución en la distancia entre los Qdots lo suficientemente importante como para superar las fuerzas de repulsión estéricas entre

los Qdots estabilizados, generando así la floculación de las partículas. Es por ello por lo que el rango útil de polaridad de solvente que puede ser estudiado se reduce a solventes con constante dieléctrica ( $d=\epsilon/\epsilon_0$ ) de 2,5 (tolueno puro) hasta 10 aproximadamente. Los valores de constante dieléctrica de mezclas tolueno/acetona y tolueno/acetonitrilo fueron extraídos de bibliografía [23,24]. Se encontró que la polaridad del solvente en el cual se dispersan los Qdots tiene un rol fundamental en el equilibrio de adsorción de Qdots de CdSe sobre nanotubos de  $TiO_2$ . El aumento en la polaridad del solvente genera un aumento significativo en la cantidad de Qdots adsorbidos como se observa en la Figura 21 A. Este comportamiento fue corroborado de igual manera con mezclas de acetonitrilo/tolueno en diferentes proporciones, obteniendo resultados similares que en acetona/tolueno como se muestra en la Figura 21 B.

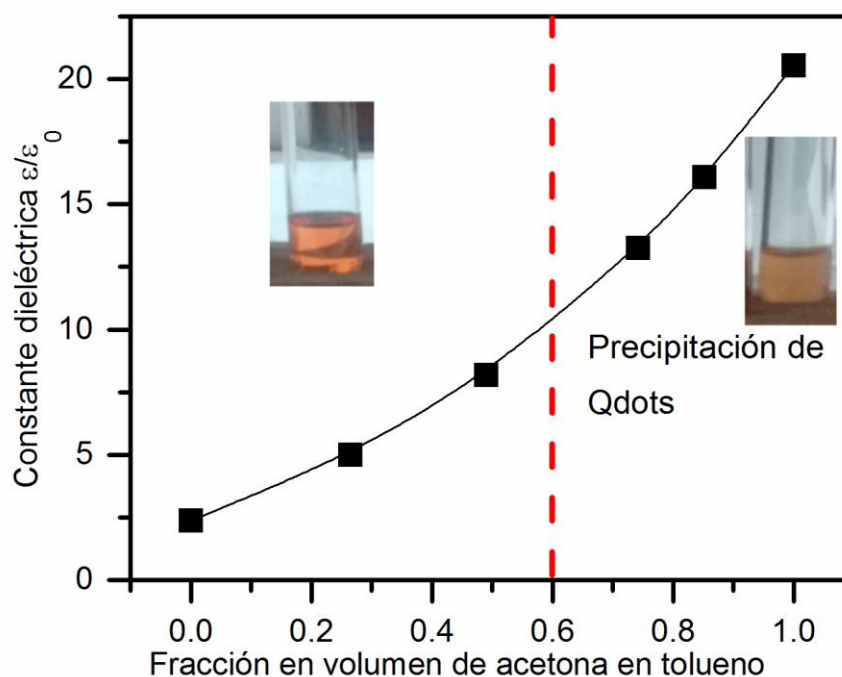
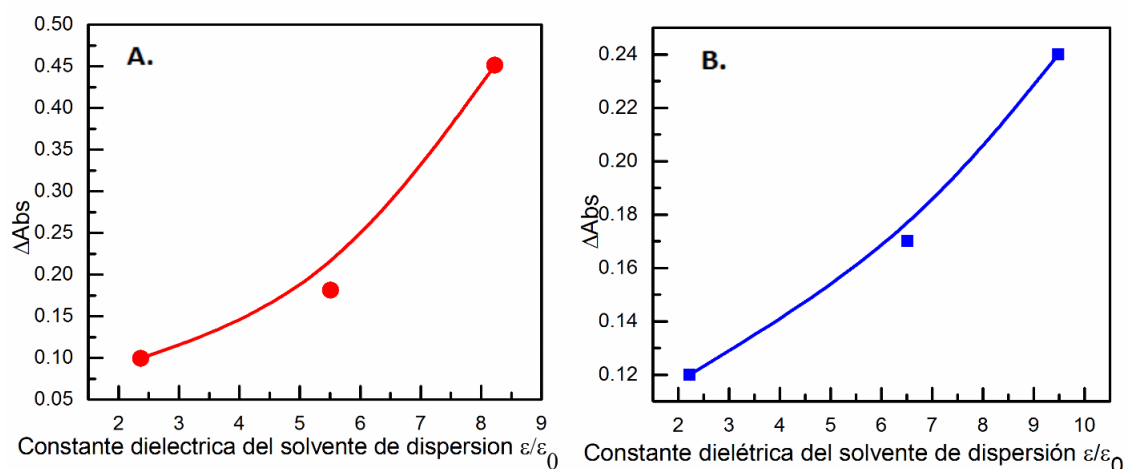
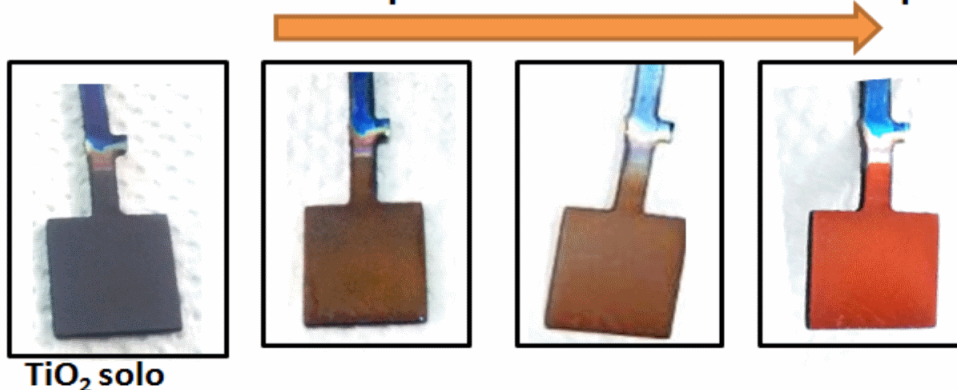


Figura 20: Constante dieléctrica de mezclas de tolueno/acetona en diferentes fracciones volumétricas. La línea roja discontinua indica el valor aproximado de fracción volumétrica de acetona en tolueno en la cual los Qdots de CdSe precipitan.



**Aumento de la polaridad del solvente de dispersión**



**TiO<sub>2</sub> solo**

Figura 21: Cambio máximo en la absorbancia de la dispersión de Qdots luego de la adsorción de Qdots en los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en función de la constante dieléctrica del solvente de dispersión de los Qdots. El cambio de absorbancia está directamente relacionado con la cantidad de Qdots adsorbidos sobre el  $\text{TiO}_2$ . En la figura A se emplearon como solventes de dispersión mezclas acetona/tolueno y en la B acetonitrilo/tolueno. Abajo: Fotografías de la membrana de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crecida sobre titanio sola y luego de adsorberse Qdots de CdSe desde dispersiones coloidales empleando solventes de polaridad creciente.

Considerando que el fenómeno de adsorción está gobernado básicamente por la interacción entre el adsorbente, el adsorbato y el solvente como ya ha sido explicado en párrafos anteriores, el aumento en la cantidad de Qdots adsorbidos puede ser debido a 3 posibles causas:

- a) Aumento en las fuerzas atractivas entre el adsorbato y el adsorbente,
- b) Disminución en la solubilidad del adsorbato en el solvente,
- c) Disminución de la afinidad entre el solvente y el adsorbente.

En este estudio se propone que la causa más probable de las expuestas anteriormente para explicar el aumento en la cantidad de Qdots adsorbida es b) considerando que los Qdots de CdSe sintetizados son no polares con lo cual un aumento en la polaridad del solvente puede producir una disminución en la solubilidad de los Qdots. No hay evidencias que apoyen que la causa a) esté ocurriendo y la causa c) también puede ser despreciada ya que las interacciones entre acetona y tolueno (solventes orgánicos apróticos) con el TiO<sub>2</sub> no son consideradas importantes [25] a diferencia de lo que ocurre en solventes próticos, en los cuales cambia el grado de protonación superficial del óxido.

Cuando se registraron las fotocorrientes producidas por los fotoánodos al iluminarlos con luz blanca, se encontró que se produce un aumento cuanto mayor es la cantidad de Qdots adsorbida, tanto en el caso de las mezclas acetona/tolueno (Figura 22 A) como acetonitrilo/tolueno (Figura 22 B). Un hecho interesante aparece cuando se correlacionan las proporciones en los aumentos de la fotocorriente producida bajo iluminación con luz blanca de los fotoánodos y en la cantidad de Qdots adsorbidos desde dispersiones coloidales con mezclas acetona/tolueno (Figura 23 A) y acetonitrilo/tolueno (Figura 23 B) de diferentes polaridades. Se encontró que el aumento en la fotocorriente producida es relativamente mayor en comparación con el aumento en la cantidad de Qdots adsorbidos. En otras palabras, existe una dependencia no lineal entre la fotocorriente producida y la cantidad de Qdots adsorbida. Por ejemplo, empleando como solvente una mezcla de 50% acetona y 50% tolueno se encontró un aumento de 2 a 3 veces en la cantidad de Qdots adsorbida lo cual corresponde a un aumento de 7

Capítulo 6: Sensibilización óptica de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con Qdots de CdSe por adsorción directa veces en la fotocorriente producida, con relación a la adsorción desde tolueno 100%, con lo cual puede hablarse de un efecto sinérgico. El concepto de sinergia implica justamente un fenómeno por el cual se crea un efecto extra debido a la acción conjunta que ninguno de los sistemas hubiera podido generar en caso de accionar aisladamente.

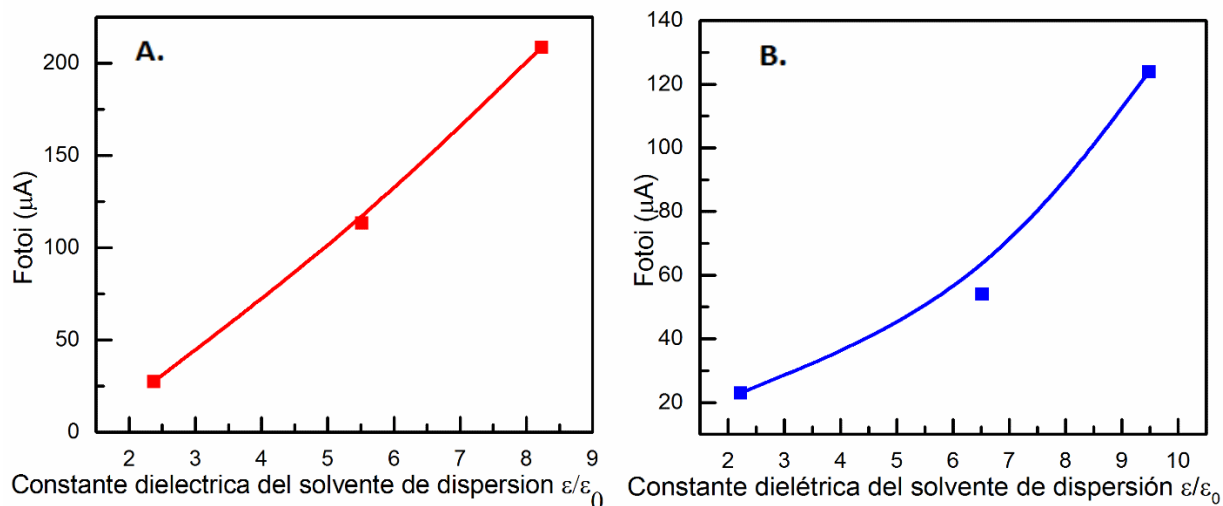
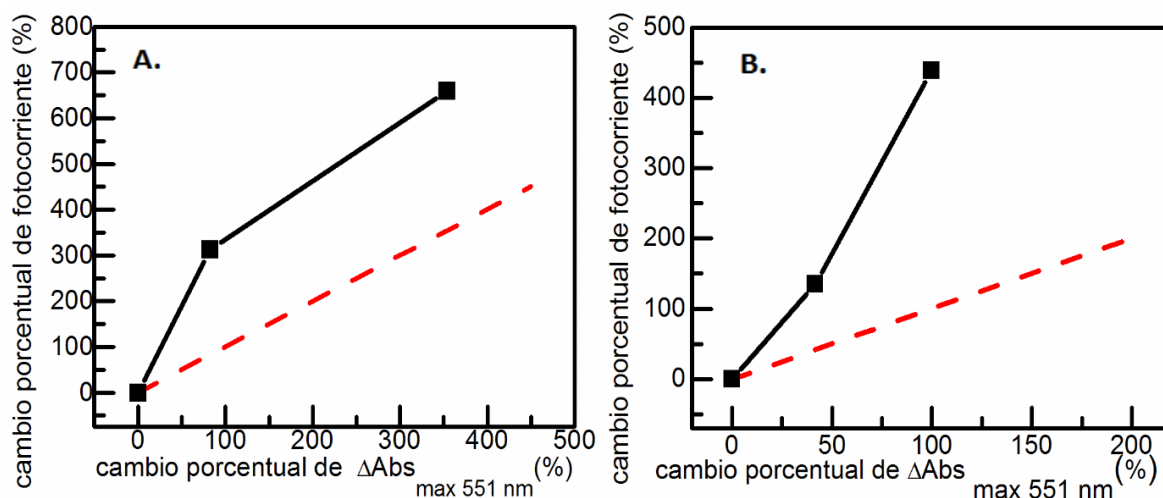


Figura 22: Fotocorriente registrada iluminando el fotoánodo con luz blanca luego de la adsorción de Qdots en los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en función de la constante dieléctrica del solvente de dispersión de los Qdots. En la figura A se emplearon como solventes de dispersión mezclas acetona/tolueno y en la B acetonitrilo/tolueno.





*Figura 23: Cambio porcentual en la densidad de fotocorriente generada por iluminación del fotoánodo con luz blanca vs. el cambio porcentual en el  $\Delta\text{Abs}$  máximo a 551 nm para fotoánodos obtenidos por adsorción directa de Qdots de CdSe sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  empleando mezclas de A. acetona/tolueno y B. acetonitrilo /tolueno de diferente polaridad como solventes de dispersión para los Qdots. Las líneas rojas discontinuas indican la tendencia esperada si el aumento en la fotocorriente fuese directamente proporcional al aumento en la cantidad de Qdots adsorbidos.*

### 6.2.3.2 Distribución de los Qdots a lo largo de los nanotubos

Una posible explicación del efecto sinérgico expuesto en la sección anterior surge del análisis en la distribución de los Qdots de CdSe adsorbidos a lo largo de los nanotubos. Para llevar a cabo dicho estudio se empleó la técnica de análisis por EDS (FE-SEM Sigma) de los fotoánodos obtenidos por adsorción directa empleando 100% tolueno y 50% tolueno con 50% acetona en la dispersión coloidal de Qdots de CdSe. Se dividieron las micrografías correspondientes en áreas más pequeñas y se reconstruyeron los espectros de cada subárea con ayuda del software Aztec. Las señales de Cd  $\text{L}\alpha_1$  y Se  $\text{L}\alpha_{1,2}$  fueron normalizadas por la señal de Ti  $\text{L}\alpha_{1,2}$ , la cual resultó uniforme en cada punto de las micrografías analizadas.

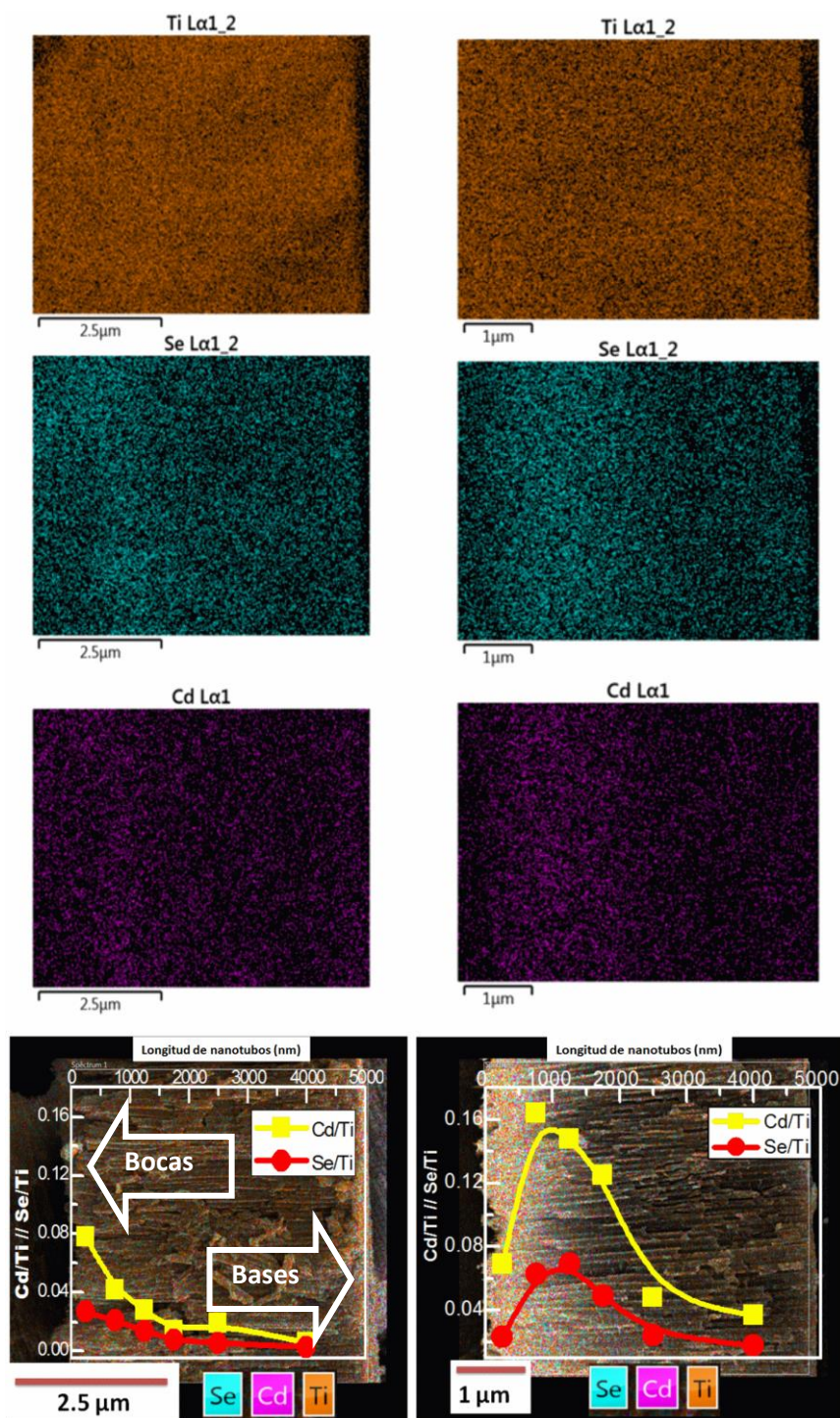


Figura 24: Mapeo por EDS de las señales de Cd Lα1, Se Lα1\_2 y Ti Lα1\_2 a lo largo de los nanotubos de fotoánodos obtenidos empleando 100% tolueno (izquierda) y 50% tolueno y 50% acetona (derecha) como solventes luego de haber alcanzado el máximo en la cantidad adsorbida de Qdots. Abajo: señales de Cd y Se normalizadas con la señal del Ti en diferentes porciones a lo largo de los nanotubos para mostrar la tendencia en la distribución de Qdots en los nanotubos al emplear solventes de diferente polaridad en la adsorción directa.

Cuando los Qdots de CdSe son adsorbidos desde dispersiones coloidales empleando 50% tolueno y 50% acetona, el máximo en la distribución de Qdots se extiende a mayor profundidad en los nanotubos en comparación cuando la adsorción se lleva a cabo desde 100% tolueno, en donde los Qdots mayoritariamente se ubican cerca de las bocas de los nanotubos (Figura 24). Por otra parte, vale la pena mencionar que la información extraída a través de EDS y espectroscopía de absorción en cuanto a la cantidad de Qdots adsorbida en ambos casos resulta similar como se muestra en la Tabla 1.

	<b>Cd Lα1/Ti Lα1_2</b>	<b>Se Lα1_2/Ti Lα1_2</b>	<b>ΔAbs<sub>max 551nm/cm<sup>2</sup></sub></b>
50% tolueno 50% acetona	0,060	0,026	0,066
100% tolueno	0,027	0,011	0,031
<b>Cociente</b>	2,222	2,363	2,129

---

*Tabla 1: Valores de las señales EDS de Cd Lα1 y Se Lα1\_2 normalizadas con la señal de Ti Lα1\_2 y el ΔAbs max a 551nm/cm<sup>2</sup> de los fotoánodos obtenidos empleando 100% tolueno y 50% tolueno - 50% acetona como solventes luego de haber alcanzado el grado máximo de adsorción de Qdots sobre los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.*

---

### 6.2.3.3 Tiempos aparentes de transporte electrónico determinados por la técnica de transitorios de fotocorriente

#### 6.2.3.3.1 DETALLES TÉCNICOS DEL EQUIPAMIENTO USADO

Las medidas de transitorios de fotocorriente fueron realizadas exponiendo la celda fotoelectroquímica a un LED de 400 nm pulsado por un generador de onda (Marca ATEN, modelo ATF 20A) en serie con una fuente constante de potencial. La perturbación lumínica en esta técnica consiste en pulsos rectangulares de 100 ms superpuestos a una intensidad constante de iluminación y fue registrada empleando un tubo fotomultiplicador conectado a un osciloscopio. Los decaimientos en los perfiles transitorios de fotocorriente fueron registrados empleando el potencióstato conectado a un osciloscopio (Figura 25). La medida del osciloscopio fue disparada por la señal lumínica proveniente del tubo fotomultiplicador y promediada por alrededor de 3 minutos.

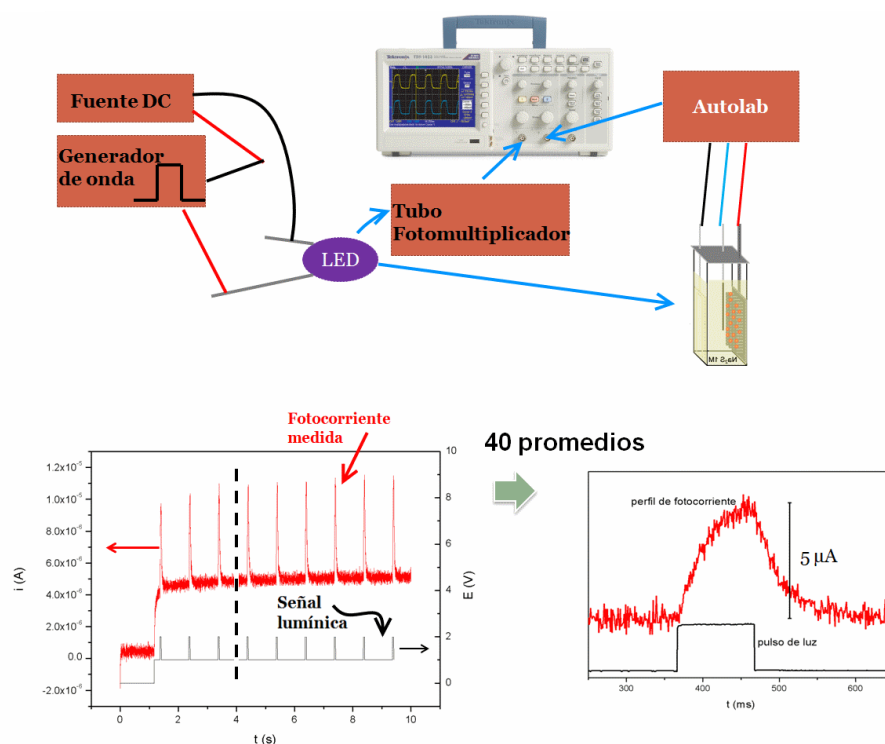


Figura 25: Esquema experimental del arreglo de equipos empleado para las medidas empleando la técnica de transitorios de fotocorriente. Representación esquemática de la señal lumínica de excitación y de la respuesta en perfil de fotocorriente generada por el fotoánodo.

### 6.2.3.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS

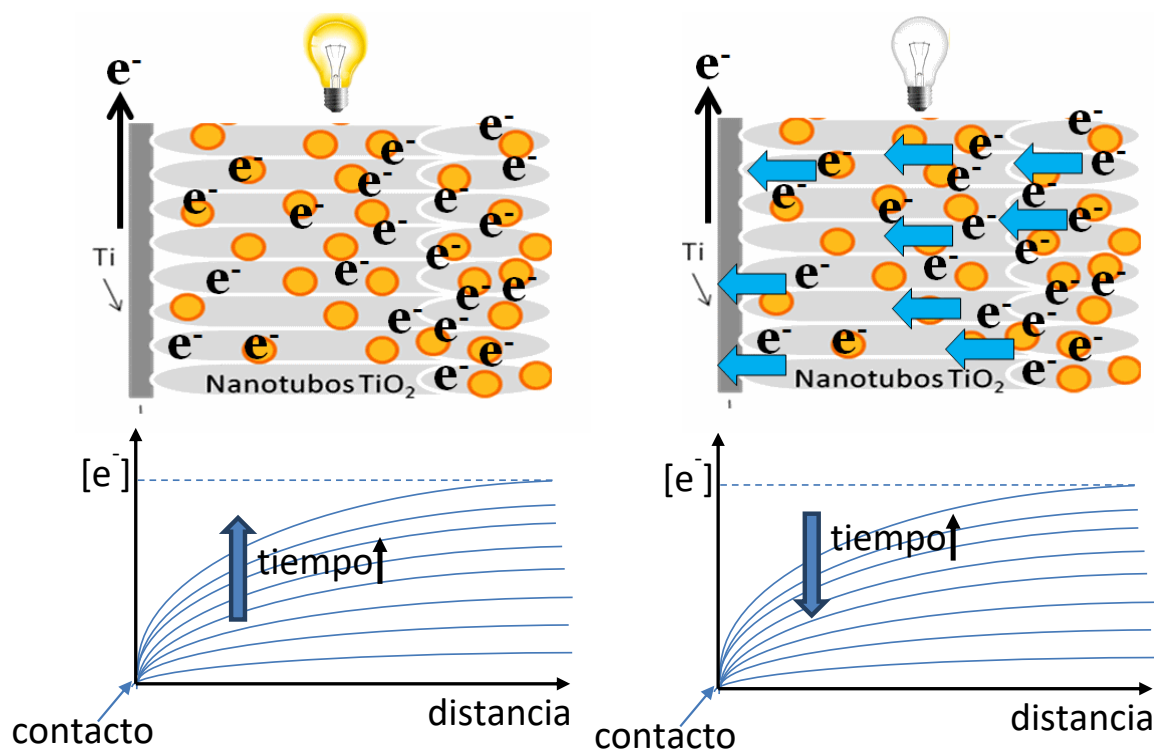


Figura 26: Esquema de los procesos que ocurren al iluminar el fotoánodo y al apagar la luz.

Cuando se ilumina el fotoánodo se generan electrones, los cuales viajan a través de los nanotubos por difusión, cuya fuerza motriz es el gradiente electrónico. Cuando se apaga la luz, la fotocorriente medida que va disminuyendo en el tiempo es debida a los electrones que se generaron cuando se iluminaba el fotoánodo y viajan hacia el contacto eléctrico. A medida que pasa el tiempo va desapareciendo el gradiente electrónico.

Como consecuencia de la distribución de Qdots observada a lo largo de los nanotubos, en el caso de la adsorción llevada a cabo desde solventes más polares (50% acetona y 50% tolueno), la mayoría de los electrones que son fotogenerados en los Qdots, deben viajar menores distancias a lo largo de los nanotubos para alcanzar el contacto, con lo cual se reducen las posibilidades de recombinación y aumenta consecuentemente la cantidad de electrones que llegan al contacto y por ello la eficiencia. En otras palabras, los electrones se generan más cerca al contacto eléctrico con lo cual llegan más rápidamente allí. Este hecho fue respaldado por los resultados derivados de la técnica de transitorios de fotocorriente. A través de esta técnica es posible determinar el tiempo de transporte de los electrones a lo largo de los nanotubos

Capítulo 6: *Sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por adsorción directa* en dirección al contacto eléctrico [26–28] mediante el ajuste del decaimiento de la fotocorriente producida por pulsos cortos de luz empleando una función de decaimiento monoexponencial.

Básicamente, cuando se ilumina el fotoánodo se generan electrones tanto en el TiO<sub>2</sub> (con la porción UV de la radiación) como en los puntos cuánticos principalmente (con la porción visible de la radiación). Los electrones que se generan más cerca del contacto con el Ti, se inyectan rápidamente al contacto metálico con lo cual se genera un gradiente de electrones desde la boca de los nanotubos hasta su base. Este gradiente electrónico es la fuerza motriz para la difusión de los electrones fotogenerados. Al apagar la luz, la corriente que se registra, que va cayendo con el tiempo, es debida a los electrones que se generaron y van viajando hasta el contacto. Claramente los últimos electrones en llegar al contacto eléctrico son los que se generaron más lejos del mismo, es decir cerca de las bocas de los nanotubos. Con el tiempo entonces el gradiente electrónico va desapareciendo. El tiempo que tarda en decaer la fotocorriente luego de apagar la luz es una medida del tiempo que les toma a esos últimos electrones para llegar al contacto eléctrico y es proporcional al tiempo de transporte de los mismos a través de los nanotubos (Figura 26). Este análisis es válido solo cuando la recombinación electrónica se produce más lentamente en comparación con el tiempo de transporte electrónico [27] ya que justamente, para realizar esta aproximación, sólo se tiene en cuenta que los electrones fotogenerados, cuando se apaga la luz, se están transportando a través de los nanotubos y no están recombinando o bien con huecos o con especies del electrolito ya que si se dan estas últimas reacciones, el tiempo de transporte de los electrones se vería influido. En nuestro caso particular, como se mostrará en el capítulo siguiente, los estudios de recombinación electrónica empleando el método de extracción de carga [29] demostraron que el tiempo de recombinación electrónica es del orden de segundos mientras que los tiempos obtenidos por el ajuste de los decaimientos en los transitorios de fotocorriente están en la escala de tiempo del milisegundo, con lo cual resulta válido asociar estos tiempos de decaimiento con el tiempo de transporte a lo largo de los nanotubos. Se encontró que cuando los Qdots se adsorben en los nanotubos desde dispersiones coloidales empleando como solvente 50% tolueno y 50% acetona, el transporte de los electrones es más rápido (tiempo

Capítulo 6: *Sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con Qdots de CdSe por adsorción directa*

menor) en comparación a cuando los Qdots se adsorben desde dispersiones de 100% tolueno (Figura 27). Por otra parte, puede observarse que el tiempo de transporte electrónico depende del potencial aplicado sobre el fotoánodo, lo cual es debido a que la ocupación electrónica de los estados trampa (de los que se habló en capítulos anteriores) presentes en el TiO<sub>2</sub>, es dependiente del potencial aplicado y el transporte electrónico está influido por los estados trampa. A potenciales aplicados sobre el fotoánodo negativos, la ocupación es máxima lo que evita que los electrones fotogenerados queden atrapados en dichos estados trampa mientras que a potenciales positivos los estados trampa están menos ocupados por lo que se da la posibilidad de captura de los electrones en estos estados lo que hace que se ralentice el transporte. Otro efecto que denota la influencia de los estados trampa en la cinética de generación de fotocorriente es el cambio en la forma de los perfiles de desarrollo temporal de fotocorriente según el potencial aplicado, como puede observarse en la Figura 12 A de la sección 6.2.2.2. En los perfiles de desarrollo temporal de fotocorriente al polarizar negativamente el fotoánodo puede observarse un efecto que se denomina “overshooting” que es básicamente un aumento brusco de la fotocorriente apenas se ilumina el fotoánodo para luego decaer a un valor estacionario. También el overshooting ocurre cuando se apaga la luz. Este fenómeno está relacionado con la presencia de estados trampa [30].

Como último análisis, se observa que la disminución en los tiempos de transporte electrónico cuando la adsorción se da desde solventes más polares respecto a cuándo se utiliza tolueno puro es realmente muy importante, a tal punto que no solo parece ser explicada por una disminución en la distancia que los electrones deben recorrer hasta llegar al contacto eléctrico. También podría ser una explicación factible que cuando se adsorbe una mayor cantidad de Qdots, los estados trampa del TiO<sub>2</sub> se “pasivan”, ya sea por el cubrimiento con los Qdots o por la interacción de dichos estados trampa con moléculas de los solventes más polares empleados para la adsorción directa. El hecho de pasivar los estados trampa generaría que el transporte electrónico deja en cierta medida de estar influido por la ocupación electrónica de dichos estados.



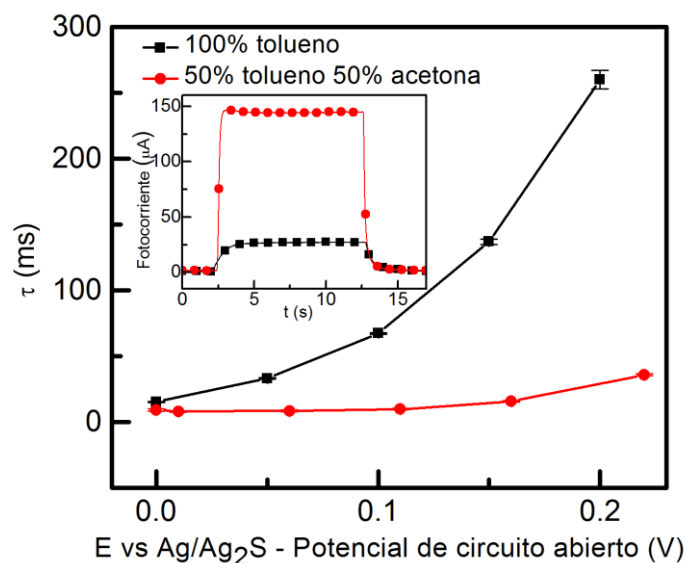


Figura 27: Tiempo de transporte electrónico vs. potencial cuando los Qdots se adsorben en los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  desde 100% tolueno (cuadrados negros) y 50% acetona y 50% tolueno (puntos rojos). Estos resultados fueron obtenidos por la técnica de transitorios de fotocorriente. Inset: Perfiles temporales de desarrollo de fotocorriente cuando se iluminan dichos fotoánodos con luz blanca.

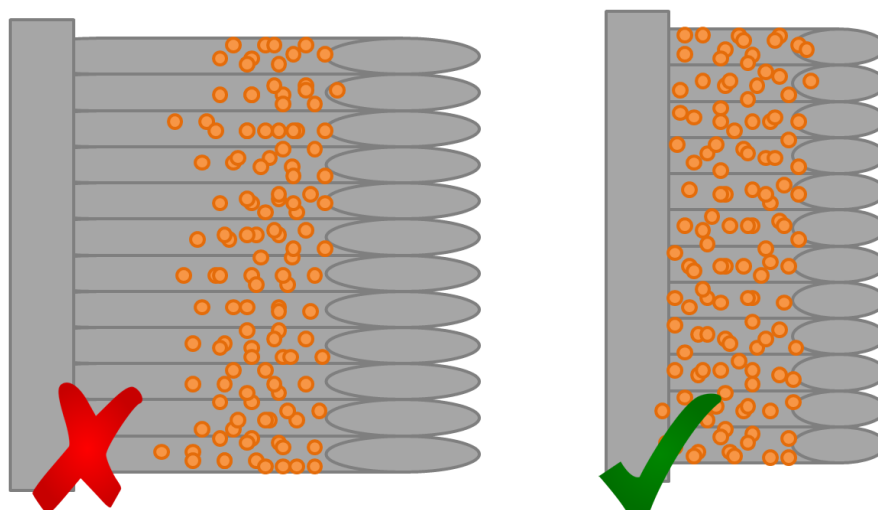
### 6.3 Conclusiones generales del Capítulo 6

La adsorción directa es una metodología sencilla de llevar a cabo para lograr la sensibilización óptica de las membranas de  $\text{TiO}_2$  nanotubulares con Qdots de CdSe. Es posible por diversas técnicas, detectar los Qdots adsorbidos sobre las paredes de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Las respuestas fotoelectroquímicas de los fotoánodos obtenidos se condicionan con la presencia de los Qdots en los nanotubos, en particular, al estar presentes los Qdots, es posible obtener fotocorrientes iluminando el fotoánodo obtenido con luz en la región visible del espectro electromagnético.

En particular, la adsorción directa de los Qdots responde al modelo de tipo Langmuir y es posible, mediante el aumento en la polaridad del solvente de dispersión de los Qdots, incrementar la cantidad de Qdots adsorbidos sobre los nanotubos. La eficiencia de los fotoánodos obtenidos empleando solventes de mayores polaridades en



las dispersiones coloidales de Qdots, presentan mayores eficiencias de las que se esperan si la fotocorriente generada fuese lineal con la cantidad de Qdots adsorbidos. El incremento adicional en la eficiencia se da por un efecto de mayor proximidad de los Qdots adsorbidos a la base de los nanotubos, con lo cual los tiempos de transporte de los electrones fotogenerados a lo largo de la membrana son menores y se reduce la posibilidad de recombinación. En relación con estas últimas conclusiones, se propone ajustar la longitud de los nanotubos según la profundidad a la cual se adsorbe la mayor cantidad de Qdots (Figura 28) de forma tal de que las paredes de los nanotubos estén completamente cubiertas por Qdots y los electrones fotogenerados viajen el menor tiempo posible a lo largo de los nanotubos. En base a los resultados obtenidos se deberían buscar entonces nuevas condiciones de síntesis para conseguir membranas de nanotubos de aproximadamente  $2\ \mu m$  de espesor.



---

*Figura 28: Esquema de longitud de nanotubos de  $TiO_2$  óptima en función de la cantidad y distribución de Qdots adsorbidos.*

---

#### 6.4 Bibliografía del Capítulo 6

- [1] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction ( SILAR ) method, *Bull. Mater. Sci.* 27 (2004) 85–111.
- [2] S. Sahai, A. Ikram, S. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, V.R. Satsangi, Quantum dots sensitization for photoelectrochemical generation of hydrogen: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 19–27. doi:10.1016/j.rser.2016.09.134.
- [3] R. Zhou, L. Wan, H. Niu, L. Yang, X. Mao, Q. Zhang, et al., Tailoring band structure of ternary CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> quantum dots for highly efficient sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 20–29. doi:10.1016/j.solmat.2016.04.049.
- [4] C.-H. Chang, Y.-L. Lee, Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO<sub>2</sub> films for application in quantum-dot-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 053503/1-053503/3. doi:10.1063/1.2768311.
- [5] Y. Xie, Photoelectrochemical performance of cadmium sulfide quantum dots modified titania nanotube arrays, *Thin Solid Films.* 598 (2016) 115–125. doi:10.1016/j.tsf.2015.11.069.
- [6] J. Qiu, B. Weng, W. Ge, L.L. McDowell, Z. Cai, Z. Shi, A broadband Pb-chalcogenide/CdS solar cells with tandem quantum-dots embedded in the bulk matrix (QDiM) absorption layers by using chemical bath deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 172 (2017) 117–123. doi:10.1016/j.solmat.2017.07.025.
- [7] T. Lana-villarreal, J. Bisquert, CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO<sub>2</sub> Electrodes : Effect of Quantum Dot Coverage and Mode Ne, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 4208–4214.
- [8] M.E. Kern, D.F. Watson, Linker-Assisted Attachment of CdSe Quantum Dots to TiO<sub>2</sub>: Time and Concentration - Dependent Adsorption, Agglomeration and Sensitized Photocurrent, *Langmuir.* 30 (2014) 13293–13300.
- [9] W. Wang, G. Jiang, J. Yu, W. Wang, Z. Pan, N. Nakazawa, et al., High Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on Direct Adsorption of Quantum Dots on Photoanodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 22549–22559. doi:10.1021/acsami.7b05598.
- [10] I. Barceló, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, Recent Progress in colidal Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, in: J. Wu, Z. Wang (Eds.), *Quantum Dot Sol. Cells. Lect. Notes Nanoscale Sci. Technol.*, Springer Science + Business Media, New York, 2014: pp. 1–39.
- [11] D.F. Watson, Linker-assisted assembly and interfacial electron-transfer reactivity of Quantum dot-substrate architectures, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2299–2309. doi:10.1021/jz100571u.
- [12] D. V Bavykin, A. a Lapkin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Acid transformation of TiO<sub>2</sub> nanotubes to nanoparticles, *NSTI-Nanotech.* 2 (2005) 655–658.

- <http://opus.bath.ac.uk/928/>.
- [13] F. Hardcastle, Raman Spectroscopy of Titania (TiO<sub>2</sub>) Nanotubular Water-Splitting Catalysts, *J. Ark. Acad. Sci.* 65 (2011) 43–48.  
<http://libinfo.uark.edu/aas/issues/2011v65/v65a07.pdf>.
- [14] N. Tschirner, H. Lange, A. Schliwa, A. Biermann, C. Thomsen, K. Lambert, et al., Interfacial alloying in CdSe/CdS heteronanocrystals: A Raman spectroscopy analysis, *Chem. Mater.* 24 (2012) 311–318. doi:10.1021/cm202947n.
- [15] J.H. Bang, P. V. Kamat, Quantum Dot Sensitized Solar Cells . A Tale of Two Semiconductor, *ACS Nano.* 3 (2009) 1467–1476.
- [16] D.R. Pernik, K. Tvrdy, J.G. Radich, P. V. Kamat, Tracking the adsorption and electron injection rates of CdSe quantum dots on TiO<sub>2</sub>: Linked versus direct attachment, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 13511–13519. doi:10.1021/jp203055d.
- [17] A.G. Muñoz, Q. Chen, P. Schmuki, Interfacial properties of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes studied by impedance spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1077–1084. doi:10.1007/s10008-006-0241-9.
- [18] H.J. Lee, J. Yum, H.C. Leventis, S.M. Zakeeruddin, S.A. Haque, P. Chen, et al., CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Exceeding Efficiency 1 % at Full-Sun Intensity, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 11600–11608.
- [19] B. Cabal, C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis, Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media, *Chemosphere.* 76 (2009) 433–438. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.002.
- [20] B.N. Bhadra, K.H. Cho, N.A. Khan, D.Y. Hong, S.H. Jung, Liquid-Phase Adsorption of Aromatics over a Metal-Organic Framework and Activated Carbon: Effects of Hydrophobicity/Hydrophilicity of Adsorbents and Solvent Polarity, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 26620–26627. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09298.
- [21] M.F. Torresan, A.M. Baruzzi, R.A. Iglesias, Enhancing the adsorption of CdSe quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanotubes by tuning the solvent polarity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 164 (2017) 107–113. doi:10.1016/j.solmat.2017.02.015.
- [22] S. Leekumjorn, S. Gullapalli, M.S. Wong, Understanding the solvent polarity effects on surfactant-capped nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 116 (2012) 13063–13070. doi:10.1021/jp307985c.
- [23] C.G. Miller, O. Maass, Determination of Dielectric Constant in Binary Organic Systems, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 1606–1616. doi:10.1139/v60-221.
- [24] G. Ritzoulis, N. Papadopoulos, D. Jannakoudakis, Densities, Viscosities, and Dielectric Constants of Acetonitrile + Toluene at 15, 25, and 35 .degree.C, *J. Chem. Eng. Data.* 31 (1986) 146–148. doi:10.1021/je00044a004.
- [25] H.O. G Forland, Nonaqueous liquid-mineral oxide interfaces, in: A. Winegrave (Ed.), *Oxide Surfaces*, Marcel Dekker INC, New York, 2001: pp. 303–320.

- [26] L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Franco, N.J. Shaw, Aspects of the photoelectrochemistry of nanocrystalline systems, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 549–560. doi:10.1016/S0013-4686(99)00233-9.
- [27] X. Wang, S. Karanjit, L. Zhang, H. Fong, Q. Qiao, Z. Zhu, Transient photocurrent and photovoltage studies on charge transport in dye sensitized solar cells made from the composites of TiO<sub>2</sub> nanofibers and nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 1–4. doi:10.1063/1.3560057.
- [28] Z. Li, F. Gao, N.C. Greenham, C.R. McNeill, Comparison of the operation of polymer/fullerene, polymer/polymer, and polymer/nanocrystal solar cells: A transient photocurrent and photovoltage study, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1419–1431. doi:10.1002/adfm.201002154.
- [29] M.F. Torresan, A.M. Baruzzi, R.A. Iglesias, Thermal annealing of photoanodes based on CdSe Qdots sensitized TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 202–208. doi:10.1016/j.solmat.2016.06.015.
- [30] Z. Li, W. Wang, N.C. Greenham, C.R. McNeill, Influence of nanoparticle shape on charge transport and recombination in polymer/nanocrystal solar cells., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25684–25693. doi:10.1039/c4cp01111b.

## CAPITULO 7:

---

### Estudios de los efectos de tratamiento térmico sobre los fotoánodos

*En este capítulo se exploran los efectos del tratamiento térmico llevado a cabo en aire y en un amplio rango de temperaturas y tiempos sobre la fotocorriente de los fotoánodos obtenidos. Para ello, se evaluaron cambios causados por el tratamiento térmico en las propiedades eléctricas y fisicoquímicas de los fotoánodos que podrían explicar los cambios en la cinética de los procesos involucrados en la generación de fotocorriente observados.*

#### 7.1 ¿Por qué estudiamos el tratamiento térmico del fotoánodo?

El tratamiento térmico llevado a cabo en un cierto rango de temperaturas sobre fotoánodos obtenidos mediante la sensibilización óptica de membranas de TiO<sub>2</sub> mesoporosas con Qdots se ha reportado como una forma de aumentar su eficiencia debido a que puede generar un aumento en la cristalinidad de los sensibilizadores y también una mejora en la dinámica de transferencia de carga interfacial [1–3]. Sin embargo, dicho tratamiento llevado a cabo a temperaturas altas genera una disminución en la eficiencia de dichos fotoánodos debido a que puede llevar a la oxidación de los Qdots de CdSe. Como ha sido reportado previamente [4,5], el calentamiento progresivo de los Qdots en aire produce la oxidación de dichas partículas genera la formación de distintos tipos de óxidos como el CdSeO<sub>3</sub>, CdO y SeO<sub>2</sub>. Por otro lado, respecto a los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, se ha reportado que los mismos poseen alta estabilidad ante el calentamiento en aire. Por lo general se emplea un calentamiento en aire a temperaturas entre 400 y 450 °C para pasar de TiO<sub>2</sub> amorfo a fase anatasa. Luego, a partir de los 500 °C vuelve a haber una transformación de fase a rutilo. Finalmente, a temperaturas mayores de los 500°C, luego de la transformación a fase rutilo, la nanoestructura colapsa [6].

Como se explicó en el capítulo anterior, los Qdots pre sintetizados, que son los que se adsorben sobre los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, tienen su superficie recubierta con ácidos carboxílicos y trialquilfosfinas de cadena larga. Estas moléculas asisten a la síntesis de los

Qdots, previenen su agregación y además estabilizan los Qdots, “removiendo” los electrones no apareados o enlaces incompletos (“dangling bonds”) altamente reactivos que resultan de la terminación abrupta de la red cristalina a nivel superficial. Sin embargo, estos agentes estabilizantes pueden afectar la interacción de los Qdots con el  $\text{TiO}_2$ , actuando como agentes pasivantes con lo cual aumenta la resistencia a la transferencia de carga de los electrones fotogenerados [7]. Se demostró previamente [8] que el tratamiento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  llevado a cabo durante 30 minutos sobre fotoánodos obtenidos por nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados con Qdots de CdTe mediante adsorción mediada por el linker ácido mercaptopropiónico (MPA) mejora la eficiencia como consecuencia de la evaporación de las moléculas de MPA con lo cual aumenta la eficiencia de transferencia de los electrones fotogenerados en los Qdots hacia el  $\text{TiO}_2$ .

Es por ello que el tratamiento térmico se considera como una posibilidad para evaporar las moléculas que conforman el recubrimiento estabilizante (“capping”) de la superficie de los Qdots, permitiendo así que se establezca un mejor contacto entre estos y el  $\text{TiO}_2$ , siempre y cuando el calentamiento se lleve a cabo bajo condiciones óptimas tanto de temperatura como de tiempo [9]. Sin embargo, cabe mencionar que se debe tener cuidado ya que la evaporación masiva de moléculas de recubrimiento en primer lugar deja la superficie de los Qdots en contacto directo con el electrolito que rodea al fotoánodo, con lo cual podría aumentar la tasa de recombinación de los electrones fotogenerados lo que iría en contra del aumento de la eficiencia. Además, la estabilidad de los Qdots se vería disminuída ya que quedarían los enlaces insatisfechos expuestos nuevamente con lo cual, en presencia de oxígeno, se podría generar una capa de óxido lo cual iría en detrimento de la eficiencia.

## *7.2 Detalles técnicos de los equipamientos empleados*

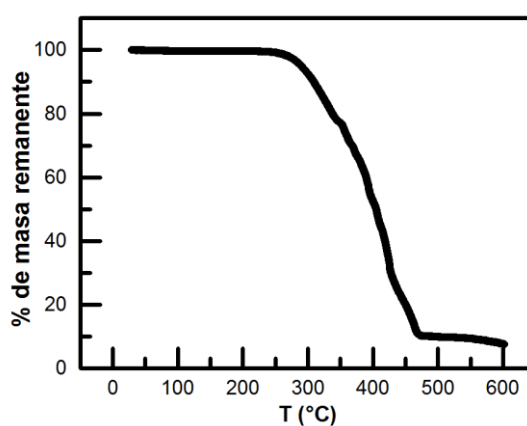
El análisis termogravimétrico de las muestras de Qdots de CdSe se llevó a cabo empleando un equipo Shimadzu TGA/DTA-50 en un rango de temperaturas desde  $25$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  bajo flujo de aire.

Las medidas de espectroscopía Raman fueron realizadas empleando un equipo LABRAM-HR, HoribaJobin-Yvon.

La espectroscopía de absorción UV-Visible se llevó a cabo empleando un equipo UV-Vis Shimadzu.

Los experimentos fotoelectroquímicos, es decir tanto las medidas de fotocorriente como el método de extracción de carga, se llevaron a cabo en una celda de 3 electrodos construida en una cubeta espectrofotométrica estándar de 1 cm de paso óptico como se mostró en el Capítulo 5. El fotoánodo cosntituido por nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados con Qdots de CdSe por adsorción directa desde dispersiones coloidales en tolueno, fue conectado como electrodo de trabajo, un alambre de Pt fue empleado como contraelectrodo y un electrodo de  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  fue empleado como referencia. Como electrolito se empleó una solución acuosa 1 M de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  60-62%, Riedel-de Hæn). La celda fue iluminada con un haz enfocado en el fotoánodo y proveniente de una lámpara de Xe de 150W. La fotocorriente y fotopotencial se midieron empleando un potenciostato (PGSTAT-101, Autolab). Las mediciones de IPCE fueron llevadas a cabo empleando la misma fuente de luz acoplada a un monocromador.

### 7.3 Analisis termogravimétrico de una muestra de Qdots de CdSe



*Figura 1: Resultado del análisis termogravimétrico de una muestra de Qdots de CdSe.*

Con el objetivo de estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre los Qdots de CdSe para determinar de esa forma la temperatura a partir de la cual se comienza a producir la evaporación de las moléculas del recubrimiento, se realizó el estudio

termogravimétrico de una muestra de Qdots de CdSe purificados (Figura 1). El proceso principal de pérdida de masa se comienza a producir alrededor de los 250 °C, el cual fue atribuido a la evaporación de moléculas del recubrimiento de la superficie de los Qdots [10]. Este análisis resultó el punto de partida para el estudio del tratamiento térmico sobre los fotoánodos ya que se determinó el rango de temperaturas en el cual se realizaron los tratamientos térmicos a distintos tiempos sobre los fotoánodos para estudiar el efecto en su eficiencia.

#### 7.4 Efecto del tratamiento térmico sobre el fotoánodo en aire a distintas temperaturas y por diferentes lapsos de tiempo

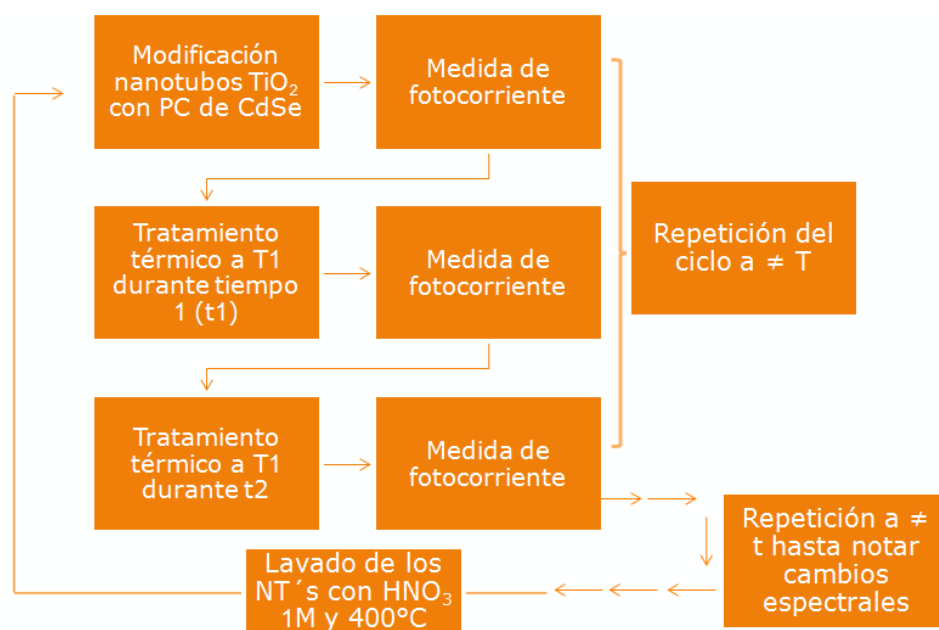


Figura 2: Esquema procedimental de los pasos llevados a cabo durante el análisis del efecto del tratamiento térmico sobre la eficiencia de los fotoánodos.

El efecto del tratamiento térmico sobre el fotoánodo fue estudiado a 4 temperaturas diferentes, tanto por encima como por debajo de 250°C, temperatura que como se explicó en la sección anterior, corresponde al inicio del proceso de evaporación



### Capítulo 7: Estudio de los efectos del tratamiento térmico sobre los fotoánodos

de las moléculas del recubrimiento. Para ello se midió la fotocorriente generada a distintos tiempos de tratamiento térmico llevado a cabo a dichas temperaturas. En la Figura 2 se muestra el esquema procedimental llevado a cabo durante el análisis.

En la Figura 3 se muestran los resultados del cambio porcentual en la fotocorriente generada después del tratamiento térmico llevado a cabo a 4 temperaturas durante distintos tiempos. Los puntos corresponden a los puntos experimentales medidos y las líneas solamente muestran las tendencias, que como se observa, dependen fuertemente de la temperatura empleada para el tratamiento térmico. Luego del calentamiento a 150° por un lapso de 10 horas, la fotocorriente se mantiene constante. Por otra parte, el tratamiento térmico llevado a cabo durante aproximadamente 2 horas a 200 °C y a 250 °C genera aumentos de 2 a 2,5 veces en la fotocorriente. Sin embargo, durante lapsos mayores de 2 horas a 250 °C o durante períodos cortos a 450 °C se genera una disminución en el valor de la fotocorriente, en el último caso alcanzando valores menores respecto a la corriente generada por el fotoánodo sin tratamiento térmico.

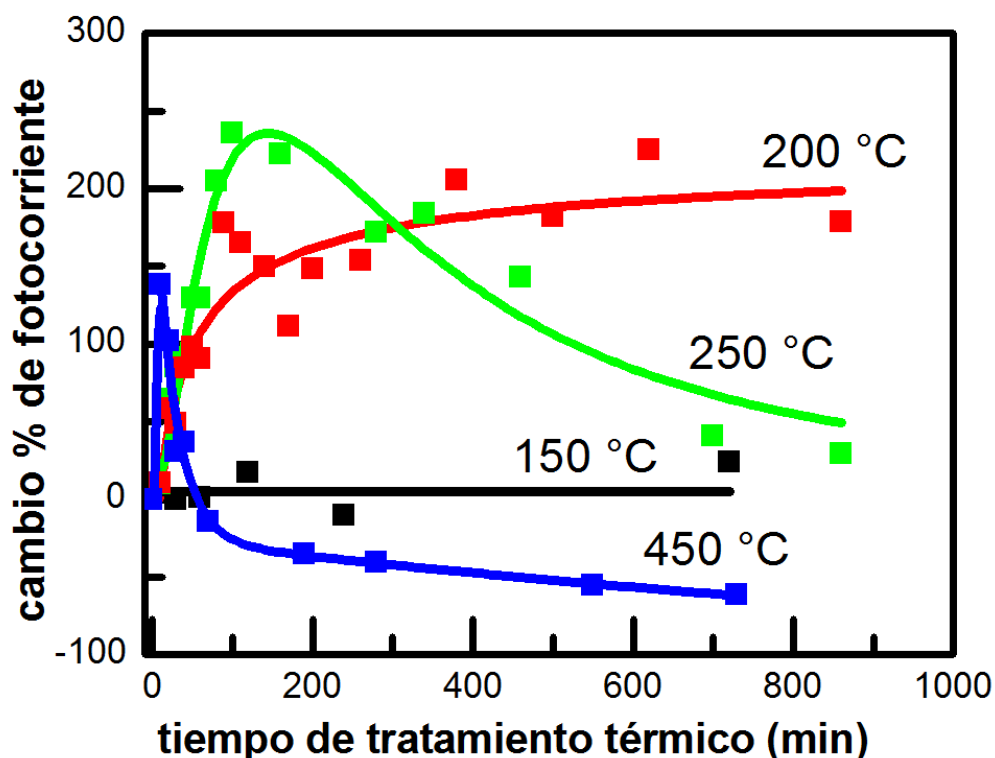


Figura 3: Cambio porcentual de la fotocorriente generada por el fotoánodo luego de distintos tiempos de tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Los puntos son los resultados experimentales mientras que las líneas son solamente para marcar las tendencias.

#### 7.4.1 Causa de la disminución en la fotocorriente por tratamientos térmicos a temperaturas altas y tiempos largos.

Como se mencionó en la sección anterior, el tratamiento térmico llevado a cabo a 250 °C durante largos periodos de tiempo o a 450 °C genera una disminución en el valor de la fotocorriente alcanzada lo cual implica básicamente una disminución en la eficiencia de los fotoánodos. La caída en la fotocorriente es debida a la evaporación masiva de las moléculas de recubrimiento, lo cual fue sugerido por el análisis termogravimétrico en secciones anteriores, quedando así, la superficie de los Qdots expuesta y susceptible a la oxidación o descomposición. Los estudios de espectroscopía

Raman e IPCE sobre el fotoánodo antes y después del tratamiento térmico aportan información adicional que apoya esta hipótesis. En la Figura 4 A se muestran los espectros Raman de los fotoánodos luego del tratamiento térmico a 250 °C durante 3 tiempos diferentes. Puede observarse claramente una reducción gradual de la señal característica del fonón óptico longitudinal característico del CdSe, indicando que la estructura cristalina de los Qdots es alterada por el calentamiento llevado a cabo en las condiciones mencionadas. Es decir, la evaporación masiva de las moléculas de recubrimiento superficial de los Qdots ocurre concomitantemente con una transición de fase cristalina.

Por otra parte, pueden observarse en la Figura 4 B los espectros de IPCE del fotoánodo luego de diferentes tiempos de calentamiento a 250 °C. La disminución marcada en la zona visible del espectro de IPCE, junto con la pérdida de la forma característica del espectro dada por la transición excitónica de los Qdots de CdSe, ambas producidas como consecuencia de largos períodos de calentamiento a 250 °C, indican que el confinamiento cuántico en los Qdots se pierde y se produce la disminución en la fotocorriente generada al iluminar el fotoánodo con luz blanca como se muestra en la Figura 3.

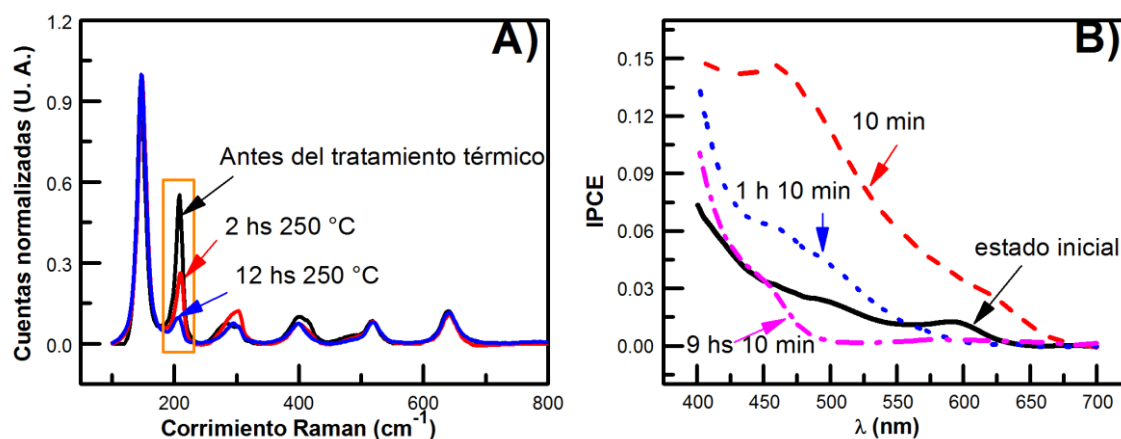


Figura 4 A): Espectros Raman del fotoánodo antes del tratamiento térmico y luego del mismo llevado a cabo durante 2 y 12 hs a 250 °C. B): Espectros de IPCE a diferentes tiempos de tratamiento térmico llevado a cabo sobre el fotoánodo a 250 °C.

#### 7.4.2 Causas del aumento de la fotocorriente por tratamientos térmicos a 200 y 250 °C por tiempos cortos.

El comportamiento luego del tratamiento térmico del fotoánodo a 200 °C es muy diferente a lo que se explicó en la sección anterior. A esta temperatura, el calentamiento produce un aumento de 2,5 veces en la fotocorriente, sin producirse ningún efecto de pérdida en la fotocorriente aún a largos tiempos de calentamiento a dicha temperatura. Como se deriva del análisis termogravimétrico de la muestra de Qdots de CdSe (sección 6.3), esta temperatura aún no es lo suficientemente alta como para generar una gran evaporación masiva del recubrimiento. Por otro lado, la ausencia de cambios perceptibles en los espectros Raman del fotoánodo luego de diferentes tiempos de tratamiento térmico a esta temperatura indica que no ocurre tampoco una oxidación o descomposición de los Qdots. Un resultado interesante deriva del análisis de los espectros de IPCE de los fotoánodos tratados a 200 °C (Figura 5 A). Puede observarse un aumento de la IPCE con el tiempo creciente de calentamiento en todo el rango espectral, pero en especial en la zona correspondiente al UV. También se visualiza un

corrimiento del flanco espectral hacia el IR y un alisamiento del espectro en la zona de la transición excitónica, probablemente ambos efectos debido a que ocurre un cierto grado de aglomeración de los Qdots. En cuanto al aumento de la IPCE en la zona UV del espectro, no puede ser atribuido a un aumento en la capacidad de absorber fotones en esa zona por parte de los Qdots ya que los espectros de absorción de Qdots de CdSe depositados sobre una ventana de cuarzo muestran una tendencia opuesta (Figura 5 B) con el tiempo creciente de tratamiento térmico a 200 °C. En otras palabras, la absorción en el rango UV de los Qdots disminuye a medida que el tiempo de calentamiento a 200 °C aumenta.

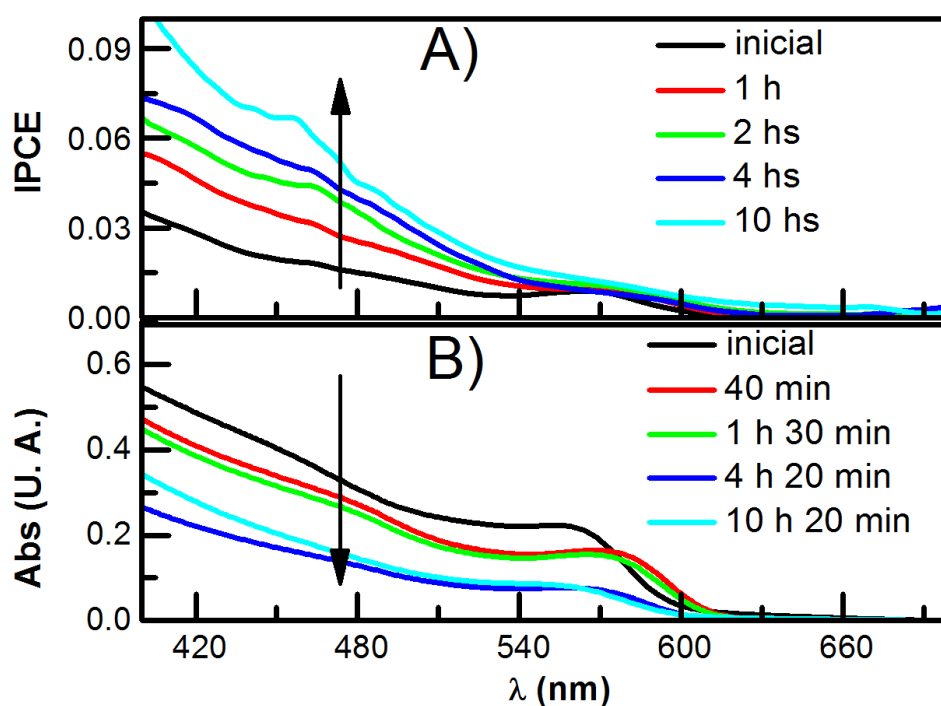


Figura 5: A) Espectros de IPCE registrados a diferentes tiempos de tratamiento térmico del fotoánodo a 200 °C. B) Espectros de absorción de Qdots de CdSe depositados sobre una ventana de cuarzo y sometidos a distintos tiempos de tratamiento térmico a 200 °C.

Considerando lo explicado anteriormente, la mejora en la eficiencia de conversión con el calentamiento a 200 °C debería ser a causa de la modificación en la cinética de alguno de los procesos de transferencia de carga heterogénea en alguna de

las interfaces. Basados en los resultados obtenidos, se propone que la mejora en la fotocorriente es debida a una reorganización y probable pérdida parcial de las moléculas de recubrimiento de la superficie de los Qdots adsorbidos sobre los nanotubos lo cual generaría una mejor conexión interfacial entre los Qdots y el TiO<sub>2</sub>, reduciendo la resistencia de transferencia de carga de los electrones fotogenerados en los Qdots que surge de la capa de recubrimiento que se interpone entre las partículas y la superficie de los nanotubos. En la siguiente sección se presenta un análisis cinético de las consecuencias del proceso de tratamiento térmico sobre el fotoánodo en los procesos de transferencia de carga.

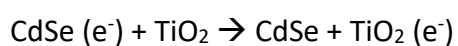
### *7.5 Análisis de la influencia del tratamiento térmico en las diferentes etapas durante la generación de fotocorriente.*

La generación de la fotocorriente, como ya se explicó en el Capítulo 2, implica los pasos que se listan a continuación y que se esquematizan en la Figura 6 A.

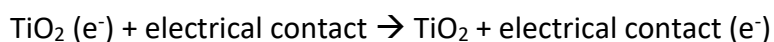
1. Fotogeneración de transportadores de carga:



2. Inyección electrónica:



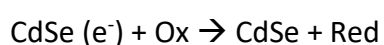
3. Transporte o colección electrónica:



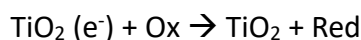
4. Captura de huecos:



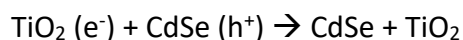
5. Recombinación desde los Qdots de CdSe con el electrolito:



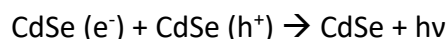
6. Recombinación desde el TiO<sub>2</sub> con el electrolito:



7. Reacción de transferencia inversa o “back transfer”:



8. Recombinación interna:



La Figura 6 B muestra los perfiles temporales de desarrollo de la fotocorriente al iluminar con luz blanca el fotoánodo antes y después del tratamiento térmico a 200 °C. Puede observarse que luego del tratamiento térmico, la fotocorriente alcanza un estado estacionario más rápido en comparación con el fotoánodo sin tratar térmicamente, destacándose una mejora en la cinética de generación de fotocorriente. Dicha mejora puede ser alcanzada o bien por la disminución en la tasa de los procesos de recombinación (Reacciones 5, 6, 7 u 8) o por el aumento en la tasa de los procesos de transferencia de carga (Reacciones 2, 3 ó 4).

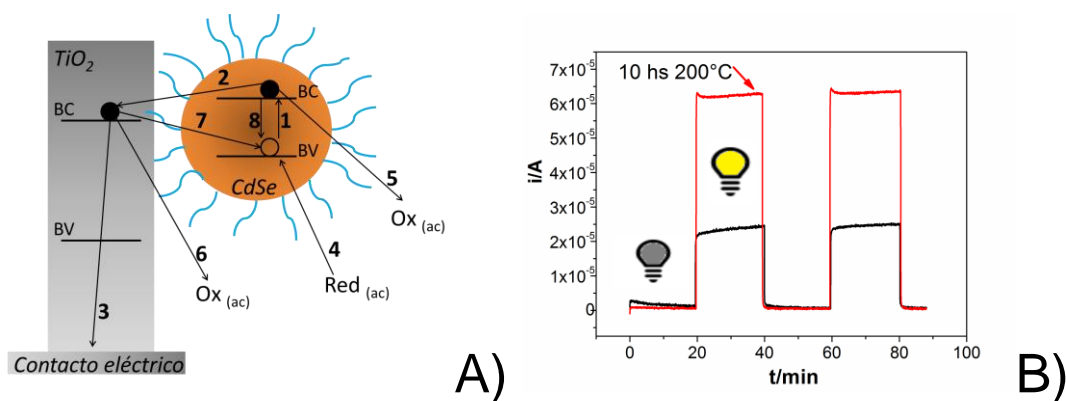


Figura 6: A) Esquema de los procesos cinéticos involucrados en la generación de fotocorriente en el fotoánodo. B) Perfiles de desarrollo temporal de la fotocorriente del fotoánodo antes y después de ser sometido a un tratamiento térmico a 200 °C durante 10 hs.

De todos los procesos enumerados arriba, sólo es posible que algunos de ellos se vean influenciados por el tratamiento térmico. En primer lugar, debido a que el electrolito empleado ( $\text{Na}_2\text{S}$  1M) contiene exceso de  $\text{S}^{2-}$ , puede decirse que la reacción N°4 debería ser lo suficientemente rápida como para no dejar huecos remanentes en los Qdots con lo cual las reacciones N° 7 y 8 no se verían influidas por el tratamiento térmico. Por otra parte, como fue explicado en el capítulo 4, antes de la sensibilización de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con Qdots, los nanotubos fueron tratados térmicamente a  $400^\circ\text{C}$  para convertir el óxido amorfo en fase anatasa. Por lo tanto, los tratamientos térmicos llevados a cabo en el rango de temperaturas estudiadas no cambiarían ni las propiedades eléctricas ni la estructura cristalina de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , con lo cual es improbable que el tratamiento térmico afecte la tasa de las reacciones N°3 y N°6. Además, en la sección previa se demostró que el tratamiento térmico no aumenta la absorción de luz por parte de los Qdots con lo cual es improbable que la reacción N° 1 se vea incrementada luego del tratamiento térmico. Por lo tanto, las reacciones que pueden ser influidas mayoritariamente por el tratamiento térmico son las reacciones N° 2 y 5.

De acuerdo a lo antes explicado, para cuantificar el tiempo característico de recombinación de los electrones fotogenerados con las especies oxidadas presentes en el electrolito y evaluar posibles cambios de este tiempo con el tratamiento térmico, se llevaron a cabo medidas empleando la técnica de método de extracción de carga [11]. Este método comprende la extracción de los electrones fotogenerados remanentes, es decir, los que no sufrieron reacciones de recombinación durante diferentes tiempos de relajación del fotopotencial. En la Figura 7 se muestran esquematizados los diferentes pasos que ocurren durante el método de extracción de carga. En primer lugar, se procede a la iluminación del fotoánodo a circuito abierto, mientras se registra el fotopotencial producido justamente por la iluminación hasta que se llega a un valor estacionario. Luego, se apaga la luz y se deja relajar el fotopotencial durante tiempos variables, durante los cuales se produce la recombinación de algunos de estos electrones. Después se conecta la celda en cortocircuito y se mide la corriente producida, dada por los electrones remanentes en la banda de conducción, que arriban al contacto eléctrico. Finalmente se integra la corriente en el tiempo para obtener la



carga extraída, la cual se grafica en función del tiempo que se deja relajar el fotopotencial y se ajusta una función exponencial decreciente, a partir de la cual se extrae el tiempo característico de recombinación de los electrones fotogenerados. Los

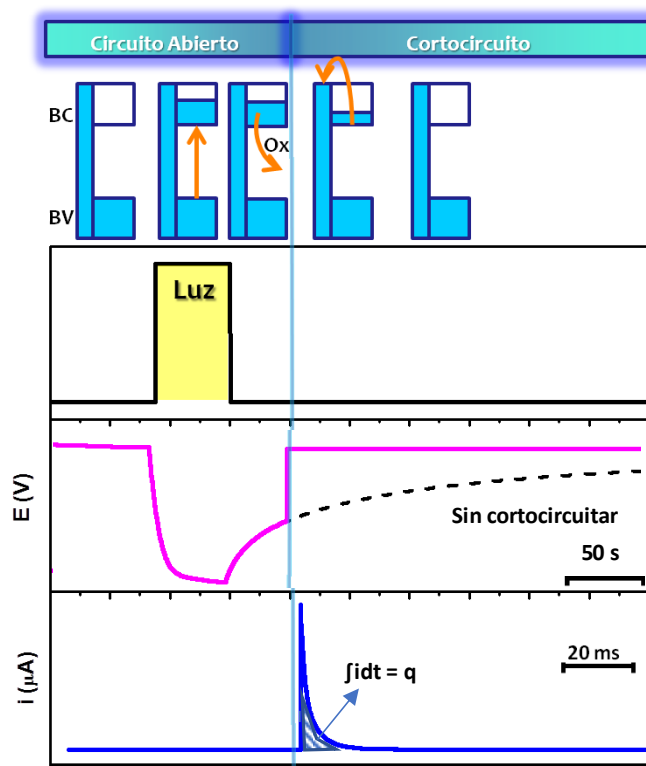


Figura 7: Esquema procedimental para llevar a cabo el método de extracción de carga.

resultados del método de extracción de carga están relacionados con todos los posibles caminos de recombinación que pueden sufrir los electrones fotogenerados (Reacciones N° 5, 6, 7 y 8).

Comparando los resultados derivados del método de extracción de carga llevado a cabo antes y después del tratamiento térmico (Figura 8 A), puede observarse una disminución en el tiempo característico de recombinación de los electrones fotogenerados luego de 10 horas de tratamiento térmico a 200 °C. Esto significa que la recombinación electrónica se ve incrementada luego de llevar a cabo dicho tratamiento

térmico sobre el fotoánodo. Por otra parte, este aumento en la recombinación puede ser inferido a partir de las curvas de relajación del fotopotencial [12], graficada en el "Inset" de la Figura 8 A, debido a que la misma muestra un restablecimiento del fotopotencial más rápido en comparación con el fotoánodo sin tratamiento térmico. Este hecho parece ser opuesto a lo esperado, ya que como es sabido, las reacciones de recombinación son caminos de pérdida de los electrones fotogenerados, lo cual generaría una disminución en la eficiencia. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, el tratamiento térmico a 200 °C aumenta la fotocorriente global, con lo cual, si aumenta la tasa de recombinación, lo que implica pérdida de eficiencia, debe modificarse la cinética de algún otro proceso involucrado en la generación de fotocorriente de tal forma de contrarrestar y superar dicha pérdida para mejorar la eficiencia. Lo que se supone entonces es que el tratamiento térmico influye también en la inyección de electrones fotogenerados (Reacción N° 2), aumentando la tasa de la misma. Una evidencia que respalda este hecho es que, cuando se llega al mayor aumento en la fotocorriente del fotoánodo, el tiempo característico de recombinación determinado, corresponde al valor del tiempo de recombinación entre los electrones presentes los nanotubos de TiO<sub>2</sub> sin sensibilizar con Qdots con las especies electrolíticas (Reacción N° 6). Por ello, debido a que aumenta la tasa de inyección electrónica luego del tratamiento térmico, la banda de conducción de los Qdots queda rápidamente despoblada, con lo cual la vía determinante de recombinación sería entre los electrones fotogenerados, ya inyectados al TiO<sub>2</sub> con las especies electrolíticas (Figura 9).

Complementariamente se llevaron a cabo experimentos que consisten en la extracción de carga durante la generación del fotopotencial del fotoánodo antes y después del tratamiento térmico a 200 °C (Figura 8 B), lo cual resultó ser otra evidencia del aumento en la eficiencia de inyección electrónica. Bajo dicha condición, no se llega a alcanzar un estado estacionario en el fotopotencial, por lo que la recombinación entre los electrones fotogenerados en la banda de conducción de los Qdots con el electrolito (Reacción N° 5) se ve disminuida y la carga extraída es directamente proporcional a los electrones inyectados desde los Qdots de CdSe al TiO<sub>2</sub>. Se encontró que una mayor cantidad de electrones fotogenerados son extraídos desde el fotoánodo luego del tratamiento térmico.

La pregunta que surge ahora es ¿Qué es lo que ocurre fisicoquímicamente luego del tratamiento térmico llevado a cabo bajo las condiciones en las cuales se observa el aumento de eficiencia? Lo que se propone es que dicho pos-tratamiento genera una pérdida parcial y/o reorganización de las moléculas del recubrimiento de los Qdots, lo cual produce en primer lugar una mejora en el contacto interfacial entre los Qdots y el TiO<sub>2</sub> y por otra parte, debido a que la superficie de los Qdots queda más expuesta al electrolito, un aumento en la tasa de recombinación.

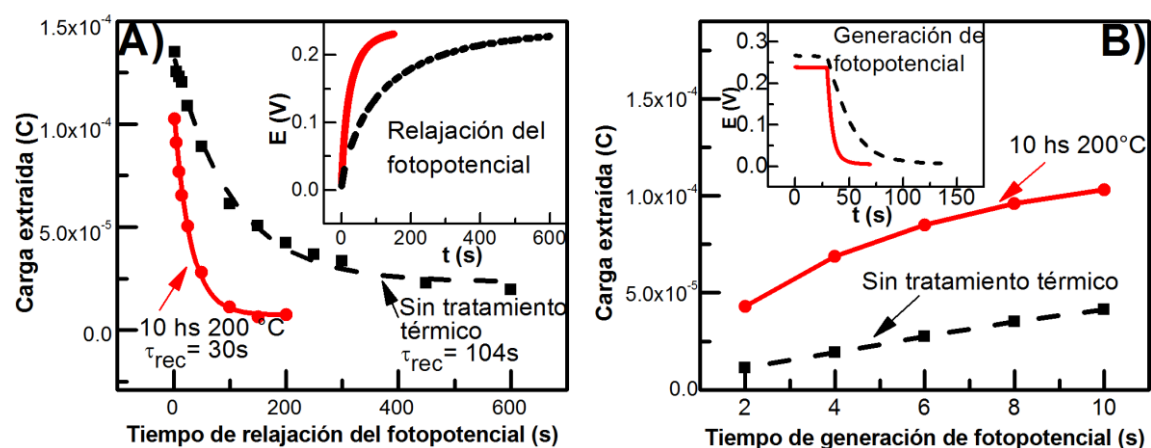


Figura 8 A) Resultados del método de extracción de carga llevado a cabo en el fotoánodo antes y después del tratamiento térmico a 200 °C durante 10 hs. Inset: Perfil temporal de decaimiento del fotopotencial antes y después de dicho tratamiento térmico. B) Resultados del método de extracción de carga llevado a cabo en el fotoánodo antes y después del tratamiento térmico a 200 °C durante 10 hs durante la generación de fotopotencial. Inset: Perfil temporal de generación del fotopotencial antes y después de dicho tratamiento térmico.

Como se mencionó anteriormente, el tratamiento térmico llevado a cabo a 250 °C genera, en primer lugar, un aumento en la eficiencia y luego una disminución de la misma. En base a las medidas de tiempos característicos de recombinación (Figura 10) obtenidos a lo largo del tratamiento térmico llevado a cabo a dicha temperatura, puede observarse que la recombinación aumenta (disminuye el tiempo característico) cuando aumenta la fotocorriente generada, de la misma forma que fue explicado para el tratamiento térmico a 200 °C. Por otra parte, a periodos largos de tratamiento térmico, la recombinación comienza a disminuir (aumenta el tiempo característico) junto con la

disminución de la fotocorriente generada. Este último hecho puede ser explicado por la formación de una capa externa de CdO y/o SeOx en los Qdots, debido a la evaporación masiva de las moléculas del recubrimiento. A medida que la capa de óxido aumenta su espesor, tanto la recombinación de los electrones fotogenerados con el electrolito como la inyección electrónica comienzan a verse impedidas. La disminución en la inyección electrónica se traduce en la disminución en la fotocorriente.

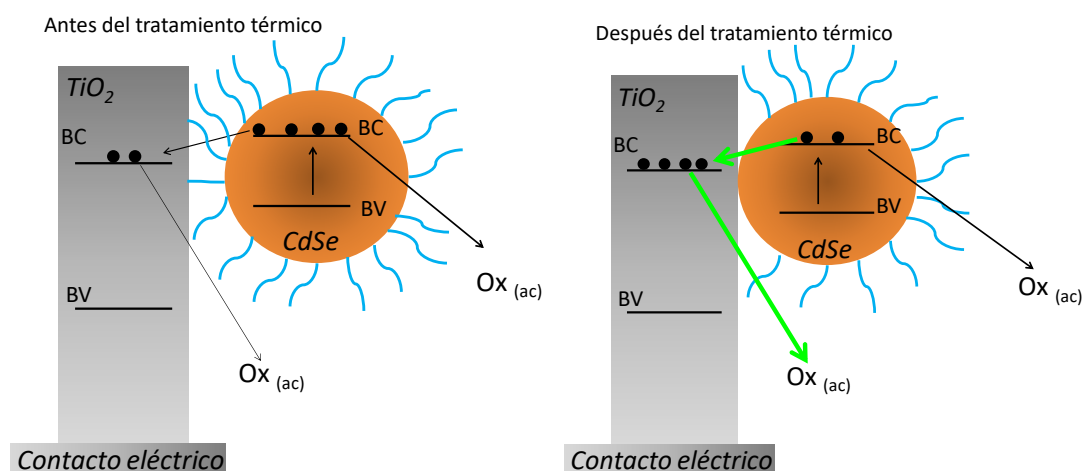


Figura 9: Esquema de los procesos involucrados en la transferencia de carga que se ven influidos por el tratamiento térmico que lleva a un aumento en la fotocorriente generada. A raíz del incremento en la inyección de electrones desde los Qdots al TiO<sub>2</sub> luego del tratamiento térmico, cobra importancia la vía de recombinación desde el TiO<sub>2</sub> al electrolito.

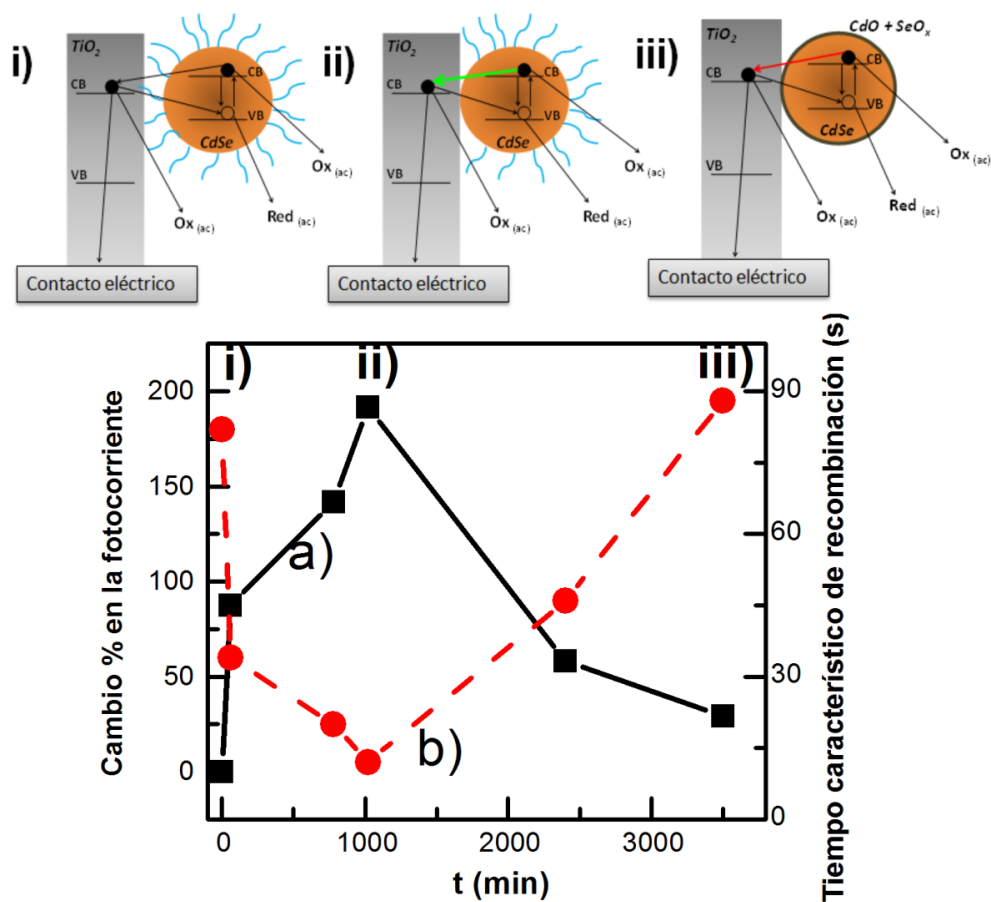
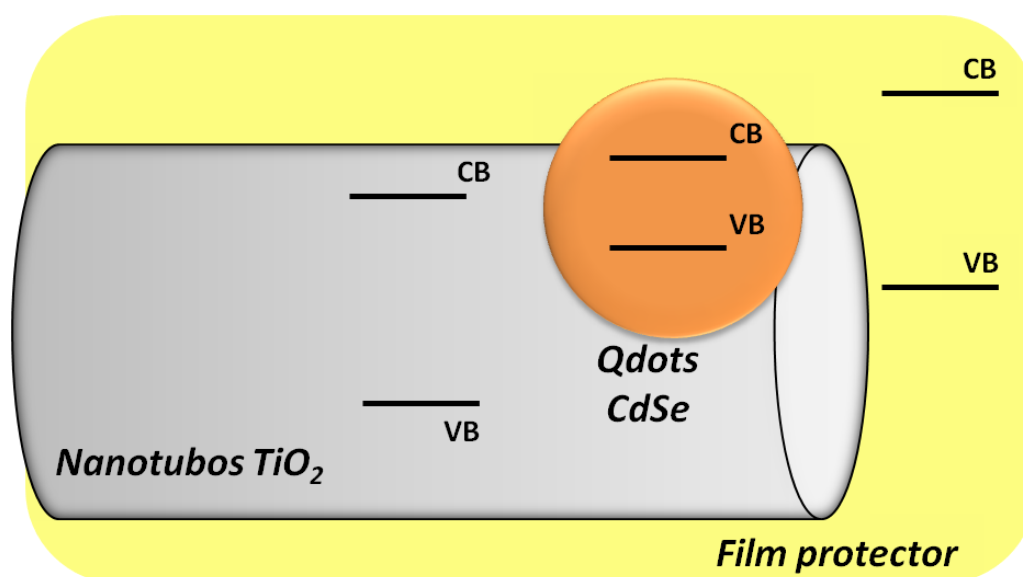


Figura 10: Arriba: Esquema de los fenómenos que ocurren en cada uno de los estadios del tratamiento térmico llevado a cabo sobre el fotoánodo a 250 °C. Cambio porcentual en la fotocorriente a) y en el tiempo característico de recombinación b) del fotoánodo durante dicho tratamiento térmico a 250 °C.

### 7.6 Conclusiones generales del Capítulo 7

Con el objetivo de aumentar la eficiencia de los fotoánodos obtenidos, se estudió el efecto de diferentes tipos de tratamientos térmicos en atmósfera de aire sobre la eficiencia de los fotoánodos obtenidos como una posibilidad de quitar o remover la capa de moléculas orgánicas que conforman el recubrimiento superficial de los Qdots. Se buscó remover dicho recubrimiento debido a que éste genera un efecto pasivante de la superficie de los Qdots, inhibiendo en cierta medida la transferencia electrónica entre los Qdots y el TiO<sub>2</sub>. Se encontró que, bajo ciertas condiciones de temperatura y

duración, particularmente a 200°C y a 250°C durante 3 horas aproximadamente, el tratamiento térmico produce un aumento de alrededor de 3 veces en la fotocorriente producida por los fotoánodos respecto al estado inicial. Por otra parte, a temperaturas mayores de 250 °C durante tiempos mayores a las 3 horas, se produce una caída en la fotocorriente debido a que bajo dichas condiciones de tratamiento térmico se forma una capa superficial de óxido que impide la inyección electrónica desde los Qdots al TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, puede observarse que el tratamiento térmico llevado a cabo en condiciones óptimas produce un aumento en la fotocorriente debido a un reordenamiento/pérdida parcial del capping de los Qdots, lo que permite que se establezca un contacto más directo entre los Qdots y el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, se comprobó también que esta pérdida parcial del recubrimiento superficial aumenta la tasa de reacciones de recombinación entre los electrones fotogenerados con especies oxidadas presentes en el electrolito.



*Figura 11: Esquema de nanotubos de TiO<sub>2</sub> modificados con Qdots de CdSe, modificados a su vez con un film protector semiconductor para evitar la recombinación de los electrones fotogenerados con especies del electrolito. Por otro lado dicho film protector debería permitir el intercambio de los huecos o vacancias electrónicas con el electrolito. Para que se cumplan dichas características, la alineación de bandas debe ser de la forma en la cual se encuentran esquematizadas.*

Estas reacciones de recombinación producen pérdida de los electrones fotogenerados, disminuyendo así la eficiencia del fotoánodo. Es por ello que se concluye que la pérdida del recubrimiento superficial por un lado resulta positiva para el proceso de inyección electrónica pero por otro lado produce un efecto negativo, incrementando las reacciones de recombinación y posiblemente dejando la superficie de los Qdots más susceptible a la oxidación. En relación a esta conclusión se propone como paso posterior al tratamiento térmico, la formación de un film de ciertas características, que recubra al fotoánodo para proteger superficialmente a los Qdots de modo tal de evitar tanto la recombinación de los electrones fotogenerados así como también la formación de óxido superficial (Figura 11). Ejemplos de materiales para generar dichas películas que ya han sido probados son ZnS, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> [13,14] mejorando tanto el fotopotencial como la fotocorriente generada por dichos fotoánodos. Es importante lograr que estas películas sean depositadas de una manera que resulten ultrafinos ya que mayores grosores afectan la eficiencia de los fotoánodos. También puede considerarse el empleo de una capa de moléculas orgánicas para recubrir la superficie total del fotoánodo para evitar la recombinación, siempre y cuando la reducción de las vacancias no se vea afectada por la presencia de dicha capa superficial.

### *7.7 Bibliografía del Capítulo 7*

- [1] C. Chi, S. Liau, Y. Lee, The heat annealing effect on the performance of CdS / CdSe-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes in photochemical, *Nanotechnology*. 21 (2010) 025202–025207. doi:10.1088/0957-4484/21/2/025202.
- [2] S.Q. Fan, D. Kim, J.J. Kim, D.W. Jung, S.O. Kang, J. Ko, Highly efficient CdSe quantum-dot-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for solar cell applications, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1337–1339. doi:10.1016/j.elecom.2009.04.037.
- [3] N. Guijarro, T. Lutz, T. Lana-villarreal, F. O'Mahony, R. Gómez, S.A. Haque, Toward Antimony Selenide Sensitized Solar Cells: Efficient Charge Photogeneration at spiro-OMeTAD/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Metal Oxide Heterojunctions, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1351–1356.
- [4] J.E.B. Katari, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4109–4117. doi:10.1021/j100066a034.
- [5] A. Singha, A. Roy, Quantitative analysis of thermal stability of CdSe/CdS core-shell

- nanocrystals under infrared radiation, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 1385–1389. doi:10.1557/jmr.2006.0170.
- [6] J.M. Chaves, A.L.A. Escada, A.D. Rodrigues, A.P.R. Alves Claro, Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO<sub>2</sub> nanotubes growth on the Ti-7.5Mo alloy surface, *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 76–82. doi:10.1016/j.apsusc.2016.02.017.
- [7] I. Barceló, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, Recent Progress in colidal Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, in: J. Wu, Z. Wang (Eds.), *Quantum Dot Sol. Cells. Lect. Notes Nanoscale Sci. Technol.*, Springer Science + Business Media, New York, 2014: pp. 1–39.
- [8] X. Gao, H. Li, W. Sun, Q. Chen, F. Tang, L. Peng, CdTe Quantum Dots-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Photoelectrodes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 7531–7535.
- [9] M.F. Torresan, A.M. Baruzzi, R.A. Iglesias, Thermal annealing of photoanodes based on CdSe Qdots sensitized TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 202–208. doi:10.1016/j.solmat.2016.06.015.
- [10] I. Lokteva, N. Radychev, F. Witt, H. Borchert, J. Kolny-olesiak, Surface Treatment of CdSe Nanoparticles for Application in Hybrid Solar Cells : The Effect of Multiple Ligand Exchange with Pyridine, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 12784–12791.
- [11] N.W. Duffy, L.M. Peter, R.M.G. Rajapakse, K.G.U. Wijayantha, A novel charge extraction method for the study of electron transport and interfacial transfer in dye sensitised nanocrystalline solar cells, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 658–662.
- [12] N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, Electron lifetime in quantum-dot-sensitized photoanodes by open-circuit-potential measurements., *Chemphyschem.* 13 (2012) 3589–94. doi:10.1002/cphc.201200386.
- [13] M.B. Rajendra Prasad, V. Kadam, O.-S. Joo, H.M. Pathan, Improving the photovoltaic parameters in Quantum dot sensitized solar cells through employment of chemically deposited compact titania blocking layer, *Mater. Chem. Phys.* 194 (2017) 165–171. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.03.027.
- [14] D. Sharma, R. Jha, S. Kumar, Quantum dot sensitized solar cell: Recent advances and future perspectives in photoanode, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 294–322. doi:10.1016/j.solmat.2016.05.062.



## CAPITULO 8

---

### Armado de celdas solares tipo “Quantum Dot Sensitized Solar Cells”

*El presente capítulo está abocado en los detalles de la construcción de celdas solares de tipo sensibilizadas con Qdots “QDSSC”. Además, se exponen los resultados obtenidos relacionados con la caracterización de las celdas armadas, empleando los fotoánodos obtenidos y estudiados en los capítulos previos. Por último, se presentan las perspectivas y aspectos a mejorar en cuanto a la construcción de este tipo de celdas solares.*

#### 8.1 Componentes de una celda solar de tipo QDSSC

Como ya se mencionó anteriormente, las celdas solares sensibilizadas con Qdots (QDSSC) se originaron de las celdas solares convencionales sensibilizadas con colorantes (DSSC). Una celda solar típica DSSC se ensambla empleando dos electrodos diferentes, un fotoánodo sensibilizado ópticamente con diferentes colorantes, un cátodo y un pequeño volumen de electrolito líquido situado entre el cátodo y el ánodo. Es fundamental que por lo menos alguno de los dos electrodos sea transparente al paso de la luz. El fotoánodo puede ser transparente al paso de la luz si el mismo es fabricado mediante el depósito de los materiales fotoactivos sobre un vidrio conductor (“indium doped tin oxide” ITO ó “fluor doped tin oxide” FTO). En el caso en el cual el fotoánodo sea opaco al paso de la luz, como ocurre en las celdas solares que se ensamblaron y estudiaron en la presente tesis (superficie de titanio con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crecidos por anodización electroquímica, modificados con Qdots de CdSe mediante adsorción directa) es necesario que el contraelectrodo permita el paso de la luz por lo cual se empleó un ITO. Cabe mencionar que existen numerosos reportes y estudios acerca de los cátodos más adecuados para este tipo de celdas solares. Por ejemplo, en el caso de las celdas solares sensibilizadas con colorantes, el cátodo de Pt o bien un ITO con depósitos de Pt resulta la mejor opción por el hecho de ser catalítico para la cupla  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , presente en el electrolito de ese tipo de celdas. En el caso de las QDSSC, se han reportado mejoras en la eficiencia global de las celdas cuando se emplean cátodos fabricados con materiales a base de carbono (óxido de grafeno reducido por ejemplo) y de  $\text{Cu}_2\text{S}$  [1–8] debido a que estos

materiales serían mejores catalizadores para la cupla Redox más ampliamente utilizada en este tipo de celdas solares que es  $S^{2-}/S_x^{2-}$  [9,10]. Sin embargo, este último tipo de cátodos resulta opaco para el paso de la luz.

En cuanto al electrolito, como se mencionó en el párrafo anterior, se encontró que la cupla  $S^{2-}/S_x^{2-}$  es la mejor en relación con la capacidad que tiene el  $S^{2-}$  de reducir las vacancias electrónicas fotogeneradas, con lo cual se evita la corrosión de los Qdots empleados como sensibilizadores. También se ha reportado el empleo de una cupla Redox basada en compuestos de Cobalto que promete buenas eficiencias [1,2,11].

## 8.2 Pasos para armar una QDSSC

Para ensamblar las celdas solares se siguió un procedimiento similar al que se reporta en [12–14] y se esquematiza en la Figura 1. Como fotoánodos se emplearon las superficies de Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubular sensibilizados por adsorción directa con Qdots de CdSe que se estudiaron a lo largo de la tesis, es decir que se armaron celdas empleando el fotoánodo antes y después de ser sometido al tratamiento térmico en las condiciones óptimas de temperatura y tiempo (300 minutos a 250 °C) y otro fotoánodo realizando la adsorción de Qdots desde una mezcla de solventes de mayor polaridad. Como cátodo se empleó un ITO lavado durante 3 minutos en ultrasonido en isopropanol, acetona, etanol y agua MILI Q.

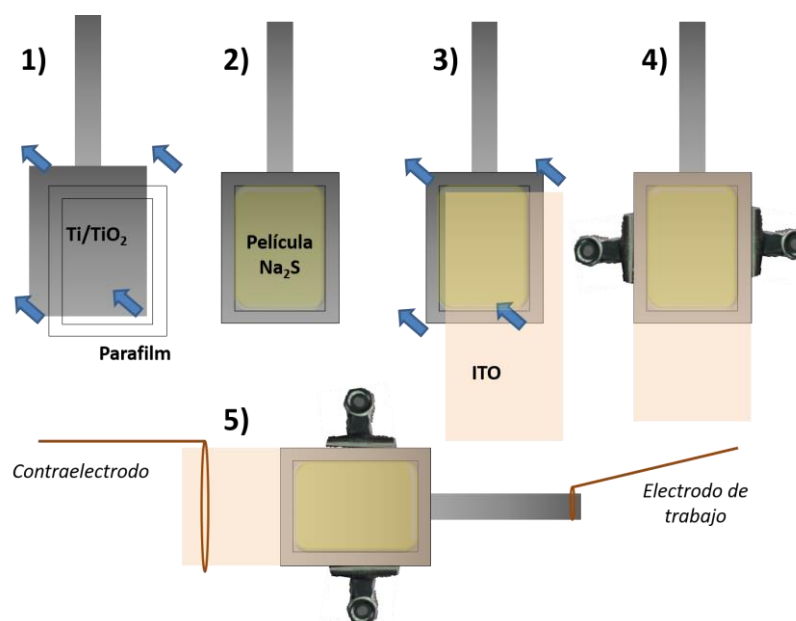


Figura 1: Esquema de los pasos que se llevaron a cabo para armar las celdas solares de tipo QDSSC.

Por otra parte, a modo de “espaciador” entre el fotoánodo y el cátodo se empleó un marco de parafilm que se adhirió con el calor de un secador de pelo al fotoánodo, con el propósito de dejar un espacio reducido entre los dos electrodos para colocar una gota del electrolito. Como electrolito se empleó una solución acuosa de  $Na_2S$  1M. La especie polisulfuro de la cupla Redox fue generándose a medida que se midieron ciclos de fotocorriente en la misma celda solar, lo cual fue evidenciado por la coloración amarilla que adquirió el electrolito luego de las mediciones de fotocorriente. Finalmente, para evitar la evaporación del electrolito y sellar la celda se emplearon ganchos. La Figura 2 muestra una fotografía de una de las celdas fabricadas.



---

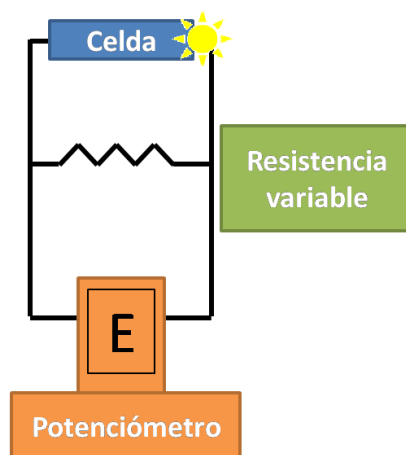
*Figura 2: Fotografías de las celdas armadas y dispuestas para su caracterización.*

---

### *8.3 Caracterización de las celdas solares obtenidas*

La caracterización de las celdas obtenidas se basó principalmente en la determinación de las curvas  $i$  vs  $V$  [15,16]. Básicamente existen dos formas de obtener curvas  $i$  vs  $V$ . La más ampliamente conocida consiste en emplear resistencias variables en paralelo con la celda solar y realizar la medición del potencial generado bajo iluminación empleando un potenciómetro para cada valor de resistencia (Figura 3). Mediante la ley de Ohm se calculan las corrientes desarrolladas para cada potencial. La otra forma es aplicar diferentes valores de potencial con un potenciómetro y registrar la fotocorriente generada a través de medidas de cronoamperometría. En este último método se conecta el fotoánodo como electrodo de trabajo y el cátodo como electrodo de referencia junto con el contraelectrodo. Al medir las curvas corriente-potencial de las celdas de silicio comerciales, se comprobó que resulta lo mismo medir de ambas formas (Figura 4). La ventaja de la medida con el potenciómetro radica en que se pueden aplicar en la celda todos los valores de potencial que se deseen, con lo cual la curva corriente potencial

puede ser construida en un rango más amplio respecto a la medida empleando las resistencias.



---

*Figura 3: Esquema del arreglo empleado para la obtención de las curvas  $i$  vs  $V$  de las celdas solares.*

---

La Figura 5 muestra los resultados obtenidos de las curvas  $i$  vs  $V$  para las 3 celdas armadas. Las celdas armadas fueron:

**Celda A:** Fotoánodo constituido por nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados por adsorción directa con Qdots de CdSe desde una dispersión con tolueno como solvente.

**Celda B:** Fotoánodo constituido por nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados por adsorción directa con Qdots de CdSe desde una dispersión con una mezcla 50% tolueno y 50% acetona como solvente.

**Celda C:** El mismo fotoánodo de la celda B pero luego del tratamiento térmico a  $250^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

Se observa en la Figura 5 que las celdas B y C presentan mayores fotocorrientes en la parte del plateau de la curva  $i$  vs  $V$  en relación con la celda A. Este resultado indica que las tendencias de aumento de la fotocorriente logradas en los fotoánodos (Capítulos 5 y 6), se mantienen cuando se ensamblan las celdas solares.

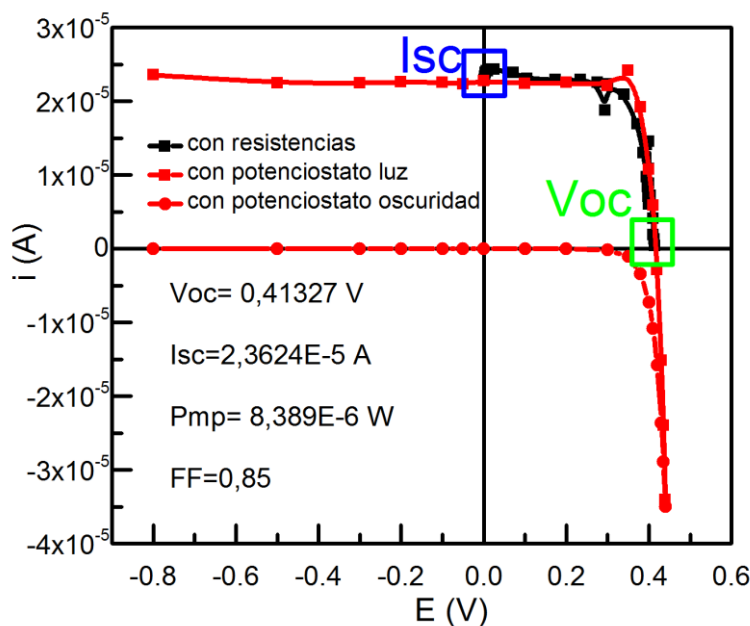


Figura 4: Curvas  $i$  vs  $V$  de una celda de silicio comercial medidas a través del uso de resistencias variables (negro) y un potencióstato (rojo).

Por otra parte, de las curvas  $i$  vs  $V$  medidas, se desprende que las celdas solares ensambladas no funcionan eficientemente si no se les aplica un potencial externo, ya que estas curvas se encuentran desplazadas en el eje de potencial, es decir que espontáneamente (Potencial aplicado =  $0V$ ), no producen el máximo de la corriente que pueden generar dichas celdas y además el potencial de circuito abierto de dichas celdas es un valor bastante cercano a  $0$ . Cabe recordar en este punto que una celda solar es más eficiente mientras mayores sean, en valor absoluto, su corriente de cortocircuito ( $i_{sc}$ ) y su potencial de circuito abierto ( $V_{oc}$ ). Este hecho indica que, si bien los electrones se generan por la excitación lumínica, los mismos no estarían siendo eficientemente extraídos en el contacto a menos que se aplique un cierto potencial que fuerce a los mismos hacia el contacto. Debe tenerse en cuenta que la necesidad de aplicar un potencial sobre el fotoánodo implica que existe una barrera de activación que se tiene que superar para que se desarrolle el conjunto de procesos de transferencia de carga en la celda solar que dan lugar a la generación de fotocorriente. Por ello se debería buscar una mejora en la cinética

de dichos procesos para de esa forma disminuir o anular los potenciales que se deben aplicar sobre el fotoánodo para lograr la extracción de los electrones fotogenerados.

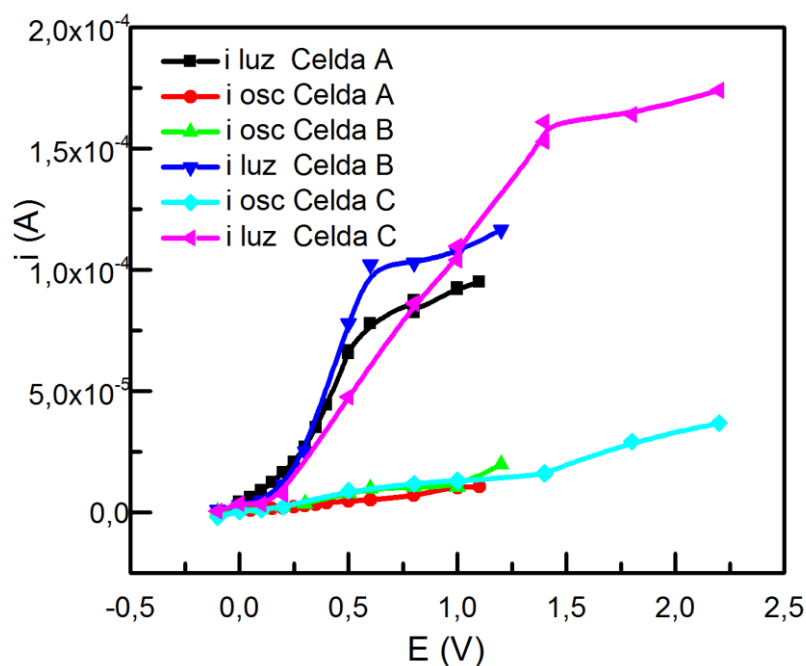


Figura 5: Curvas  $i$  vs  $V$  de las celdas construidas (referidas en el texto).

#### 8.4 Perspectivas y aspectos a mejorar en cuanto a la construcción de QDSSC

En primer lugar, es necesario notar que, en una celda solar ensamblada, todos los procesos de transferencia y transporte de carga que se dan, no solo en el fotoánodo sino también en el cátodo y en el electrolito, influyen en la cinética de generación de fotocorriente y eficiencia final de la celda. Es por ello por lo que, aunque se empleen los mejores fotoánodos obtenidos no implica que se obtendrá una celda eficiente. Incluso, aunque se empleen los mejores fotoánodos, cátodos y electrolitos, no puede asegurarse que la combinación de ellos sea la más eficiente. Por lo tanto, la búsqueda de una celda solar eficiente no tiene solo en cuenta la búsqueda de los componentes más eficientes de

todos sino también de la mejor forma de ensamblarlos. Particularmente en cuanto a las celdas obtenidas, su baja eficiencia puede deberse a la baja actividad catalítica que tiene el ITO empleado como contraelectrodo. Una evidencia que apoya esta premisa es la interpretación de los resultados que se muestran en la Figura 6, en la cual se muestran dos curvas  $i$  vs  $V$  medidas con el mismo fotoánodo, una de ellas medida con la configuración de celda solar empleando el ITO como contraelectrodo y la otra medida en la celda de tipo cubeta espectrofotométrica, empleando como contraelectrodo un alambre de Pt. Puede observarse que cuando se emplea Pt como contraelectrodo, la curva  $i$  vs  $V$  llega al valor constante o plateau a menores potenciales aplicados, con lo cual, pensando que el potencial aplicado sobre el fotoánodo es una medida de la barrera de activación que se tiene que superar para que se dé el conjunto de procesos de transferencia de carga en la celda solar, el Pt ayudaría o sería más catalítico en comparación con el ITO. Es por ello que una alternativa que se presenta para mejorar la eficiencia de las celdas solares obtenidas es platinizar el ITO de tal forma de intentar de mantener en la medida de lo posible la transmitancia del cátodo [17–20]. Sin embargo, también puede observarse en la Figura 6 que el valor máximo de fotocorriente cuando se emplea el arreglo de celda de dos electrodos es mayor respecto al arreglo de 3 electrodos en la cubeta espectrofotométrica lo cual puede deberse a la utilización de una capa delgada de electrolito, lo cual disminuye los tiempos de transporte difusional de cargas en la solución.

Por otra parte, otra dificultad que debería ser superada es el hecho que, aunque la celda esté sellada, al trabajar a altas temperaturas cuando la misma está expuesta al sol, es muy probable que un electrolito líquido se termine evaporando, disminuyendo así la vida útil de la celda solar o generando un trabajo extra de recargar el electrolito. Existen numerosos reportes en los cuales se propone cambiar el electrolito acuoso por polímeros o geles que contengan la cupla Redox [2].



Por último, también resultaría interesante evaluar la estabilidad de las celdas solares en el tiempo y determinar si la iluminación constante lleva a algún tipo de degradación de los Qdots. Existen algunos reportes en cuanto a la fotodegradación/fotooxidación de los Qdots [21–23] y se continúa en la búsqueda de solucionar ese aspecto mediante la modificación superficial de estas partículas [24–26].

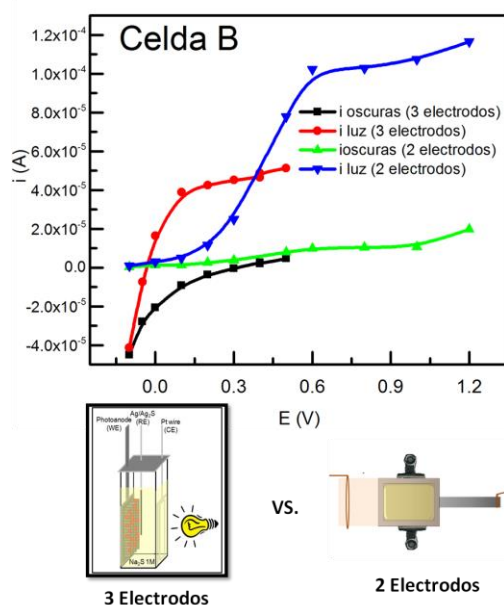


Figura 6: Curvas  $i$  vs  $V$  medidas empleando el fotoánodo de la Celda B una de ellas medida con la configuración de celda solar empleando el ITO como contraelectrodo y la otra medida en la celda de tipo cubeta espectrofotométrica, empleando como contraelectrodo un alambre de Pt y como electrodo de referencia Ag/Ag<sub>2</sub>S.

### 8.5 Bibliografía del Capítulo 8

- [1] D. Sharma, R. Jha, S. Kumar, Solar Energy Materials & Solar Cells Quantum dot sensitized solar cell : Recent advances and future perspectives in photoanode, 155 (2016) 294–322.
- [2] H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof, Quantum dot-sensitized solar cells — perspective and recent developments : A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, 22 (2013) 148–167.
- [3] J.G. Radich, R. Dwyer, P. V. Kamat, Cu<sub>2</sub>S Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells. Overcoming the Redox Limitations of S<sup>2-</sup>/S<sup>0</sup> at the Counter Electrode, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 2453–2460. doi:10.1021/jz201064k.

- [4] Q. Shen, A. Yamada, S. Tamura, T. Toyoda, CdSe quantum dot-sensitized solar cell employing TiO<sub>2</sub> nanotube working-electrode and Cu<sub>2</sub>S counter-electrode, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 4–7. doi:10.1063/1.3491245.
- [5] Z. Tachan, M. Shalom, I. Hod, S. Rühle, S. Tirosh, A. Zaban, PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 6162–6166. doi:10.1021/jp112010m.
- [6] X. Xin, M. He, W. Han, J. Jung, Z. Lin, Low-cost copper zinc tin sulfide counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 11739–11742. doi:10.1002/anie.201104786.
- [7] J. Xu, X. Yang, Q.-D. Yang, T.-L. Wong, C.-S. Lee, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Hierarchical Microspheres as an Effective Counter Electrode Material for Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 19718–19723. doi:10.1021/jp306628m.
- [8] Q. Zhang, Y. Zhang, S. Huang, X. Huang, Y. Luo, Q. Meng, et al., Application of carbon counterelectrode on CdS quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs), *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 327–330. doi:10.1016/j.elecom.2009.12.032.
- [9] J. Bisquert, A Sulfide/Polysulfide-Based Ionic Liquid Electrolyte for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, (2011).
- [10] V. Chakrapani, D. Baker, P. V Kamat, Understanding the Role of the Sulfide Redox Couple ( S<sup>2-</sup> / S<sub>n</sub><sup>2-</sup> ) in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, (2011) 9607–9615.
- [11] H.J. Lee, P. Chen, S. Moon, K. Sivula, T. Bessho, D.R. Gamelin, et al., Regenerative PbS and CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells with a Cobalt Complex as Hole Mediator, 25 (2009) 7602–7608. doi:10.1021/la900247r.
- [12] E. Energien, Teil B : Making a dye-sensitized Solar cell (Grätzel-Cell), (n.d.) 1–7.
- [13] D. Martineau, The assembly guide for making your own solar cells, Solaronix. (2012) 3–38.
- [14] Y. Lai, Z. Lin, D. Zheng, L. Chi, R. Du, C. Lin, CdSe/CdS quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells, *Electrochim. Acta.* 79 (2012) 175–181. doi:10.1016/j.electacta.2012.06.105.
- [15] B.H. Hamadani, B. Dougherty, Solar cell characterization, in: *Semicond. Mater. Sol. Photovolt. Cells*, 2015: pp. 229–245. doi:10.1007/978-3-319-20331-7\_8.
- [16] M. Tips, Characterizing the I-V Curve of Solar Cells and Modules Snapshot : Outdoor Testing of Solar Modules, 7 (n.d.).
- [17] N. Fu, X. Xiao, X. Zhou, J. Zhang, Y. Lin, Electrodeposition of Platinum on Plastic Substrates as Counter Electrodes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells, (2012).
- [18] S.S. Kim, Y.C. Nah, Y.Y. Noh, J. Jo, D.Y. Kim, Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3814–3819. doi:10.1016/j.electacta.2005.10.047.

- [19] J. Liu, C. Zhong, Y. Yang, Y.T. Wu, A.K. Jiang, Y.D. Deng, et al., Electrochemical preparation and characterization of Pt particles on ITO substrate: Morphological effect on ammonia oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 8981–8987. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.015.
- [20] C.C. Yang, H.Q. Zhang, Y.R. Zheng, DSSC with a novel Pt counter electrodes using pulsed electroplating techniques, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011). doi:10.1016/j.cap.2010.11.012.
- [21] K. Tvrđy, P. V Kamat, Substrate Driven Photochemistry of CdSe Quantum Dot Films : Charge Injection and Irreversible Transformations on Oxide Surfaces †, *J. Phys. Chem. A*. 113 (2010) 3765–3772.
- [22] D.A. Hines, M.A. Becker, P. V Kamat, Photoinduced Surface Oxidation and Its Effect on the Exciton Dynamics of CdSe Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 13452–13457.
- [23] G.I. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S.H. Myrskog, S. Hinds, A.G. Pattantyus-abraham, et al., Efficient , Stable Infrared Photovoltaics Quantum Dots, 2 (2008) 833–840.
- [24] M. Shalom, S. Dor, R. Hle, S, L. Grinis, A. Zaban, Core/CdS Quantum Dot/Shell Mesoporous Solar Cells with Improved Stability and Efficiency Using an Amorphous TiO<sub>2</sub> Coating, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 3895–3898.
- [25] D.A. Hines, P. V Kamat, *Recent Advances in Quantum Dot Surface Chemistry*, (2014).
- [26] D.A. Hines, P. V Kamat, *Quantum Dot Surface Chemistry: Ligand Effects and Electron Transfer Reactions*, (2013).



# CAPITULO 9

---

## Obtención de H<sub>2</sub> por ruptura fotoelectroquímica del agua

*En este capítulo se exponen los conceptos de generación de Hidrógeno por la ruptura fotoelectroquímica del agua y los resultados obtenidos, bajo diferentes condiciones, empleando como fotoánodo la membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sobre titanio. Se presentan las principales proyecciones en vista de continuar el trabajo en el futuro.*

### 9.1 El Hidrógeno como potencial combustible del futuro

El Hidrógeno se perfila hoy en día como una alternativa atractiva para la sustitución de los combustibles fósiles debido al potencial agotamiento de estos últimos y a la necesidad creciente de la población de contar con un combustible que derive de materiales abundantemente disponibles y que genere productos ambientalmente amigables derivados de su combustión. En el caso del Hidrógeno, el producto de la combustión es el agua. Además, si el H<sub>2</sub> se extrae a partir del agua, se generaría un ciclo cerrado y sustentable, siempre y cuando la forma de extraer el H<sub>2</sub> implique el empleo de energías renovables y limpias como por ejemplo la energía solar. Actualmente se han incrementado los esfuerzos de la comunidad científica en la búsqueda de estrategias tanto para obtener Hidrógeno de un modo sustentable como para su almacenamiento de forma segura.

#### 9.1.1 Obtención de Hidrógeno por la ruptura fotoelectroquímica del agua

Los primeros reportes acerca de la obtención de hidrógeno por ruptura electroquímica del agua empleando luz datan de la década de 1970 [1–6]. La ruptura electroquímica, asistida por luz, del agua puede ser llevada a cabo empleando un material fotocatalítico que contenga sitios en donde se da la reducción del agua y otros sitios en donde ocurra la oxidación de la misma, es decir, que funcione como cátodo y ánodo a la vez, con lo cual se obtendrían los productos de oxidación y reducción del agua, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> respectivamente, en un mismo compartimento. Este mecanismo se denomina “Fotocatálisis”. Otra forma es mediante el empleo de dos (o tres) electrodos en compartimentos separados, en uno de los cuales se generaría el H<sub>2</sub> y en el otro el O<sub>2</sub>, lo

que se denomina “Ruptura Fotoelectroquímica” [7]. En el presente capítulo nos abocaremos a este segundo proceso.

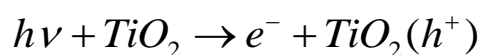
Básicamente, la descomposición fotoelectroquímica del agua se basa en la conversión de energía lumínica en electricidad a través de una celda compuesta por dos electrodos inmersos en un electrolito acuoso (Figura 1). La electricidad generada es usada para la electrolisis. Por lo menos uno de estos electrodos debe ser un semiconductor capaz de absorber la luz. Hay tres opciones de arreglos con electrodos de diferente naturaleza que pueden ser empleados para este proceso:

- Fotoánodo constituido por un semiconductor tipo n y un cátodo de metal
- Fotocátodo constituido por un semiconductor tipo p y un ánodo de metal
- Fotoánodo constituido por un semiconductor tipo n y un fotocátodo por un semiconductor tipo p

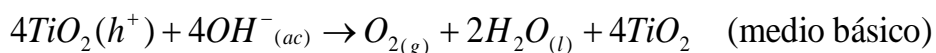
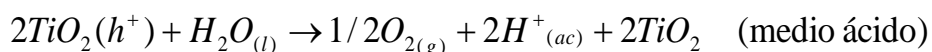
En el presente capítulo se explicará la fotoelectrólisis de agua llevada a cabo en una celda con un arreglo de electrodos como se detalla en el primero de los ítems anteriores, siendo el fotoánodo la membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> crecidos sobre titanio [8–10] y el cátodo una placa de platino.

El mecanismo que describe los diferentes pasos involucrados en este proceso son:

- 1) Generación del par electrón-hueco en el fotoánodo por irradiación lumínica en el mismo, siempre y cuando la energía de los fotones incidentes sea mayor o igual a la energía del Band Gap del semiconductor.

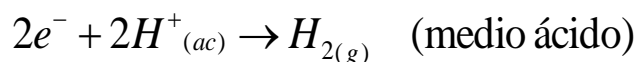


- 2) Separación espacial de las cargas generadas: Los electrones deben migrar por el circuito externo hacia el cátodo y los huecos permanecer en el fotoánodo.
- 3) Oxidación del agua en el fotoánodo debida a los huecos remanentes según la reacción:

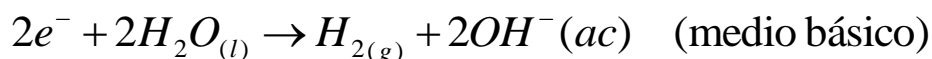


Transporte de los iones H<sup>+</sup> desde el fotoánodo al cátodo a través del electrolito

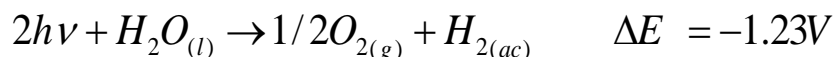
4) Reducción de los iones H<sup>+</sup> en el cátodo por los electrones



Por otro lado, en un medio básico, el H<sub>2</sub> se generaría a partir de la reducción del H<sub>2</sub>O en el cátodo:



La reacción global en la celda resulta:



Por lo tanto, para que ocurra la fotoelectrólisis del agua, la fuerza electromotriz de la celda debe ser mayor a 1,23V (considerando sobrepotenciales cinéticos y de concentración, caída ohmica). El valor máximo de fotopotencial obtenido cuando se ilumina un electrodo de TiO<sub>2</sub> puede ser -0,7 a -0,9 V [11] con lo cual hace falta la aplicación de un potencial entre los electrodos para llegar a los -1,23 V requeridos para la descomposición del agua. Este potencial puede ser aplicado externamente con una fuente o puede lograrse mediante el uso de electrolitos de diferentes concentraciones de H<sup>+</sup> en el compartimento del fotoánodo y del cátodo.

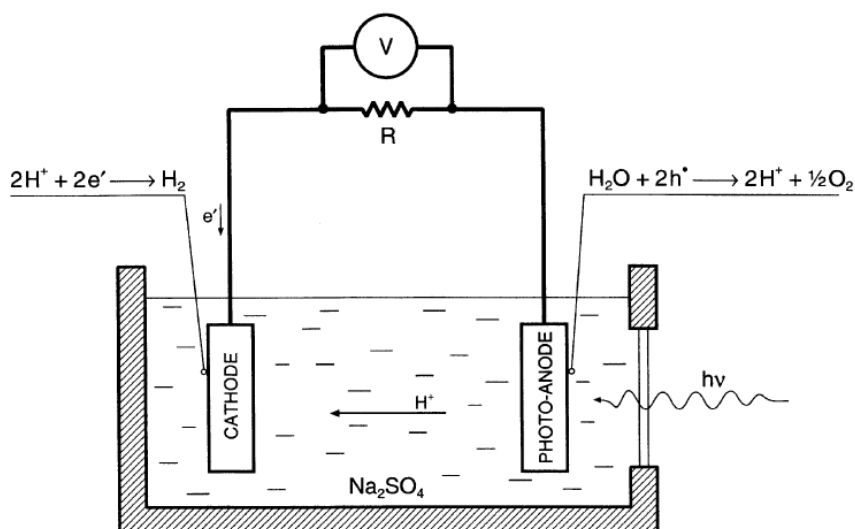


Figura 1: Esquema de la celda empleada para llevar a cabo la fotoelectrólisis del agua. [7]

Entonces, los principales desafíos para lograr la fotoproducción solar de hidrógeno [12] son:

-Conseguir electrodos estables: Los óxidos metálicos son los semiconductores más estables fotoquímicamente, sin embargo, en general, sus energías de Band Gap son demasiado grandes (Figura 2) con lo cual se producen pérdidas en cuanto al aprovechamiento de la luz solar.

- Correcta alineación de bandas de energía: A pesar de que un electrodo semiconductor puede llegar a generar suficiente energía para que se dé la ruptura electroquímica del agua, es posible que ocurra que no haya una alineación de bandas que permita efectivamente transferir los electrones y huecos fotogenerados a las moléculas de agua para generar así su descomposición. Para lograr una ruptura del agua espontánea, los potenciales de oxidación y reducción del agua deben quedar entre medio de los bordes de las bandas de valencia y conducción del semiconductor.



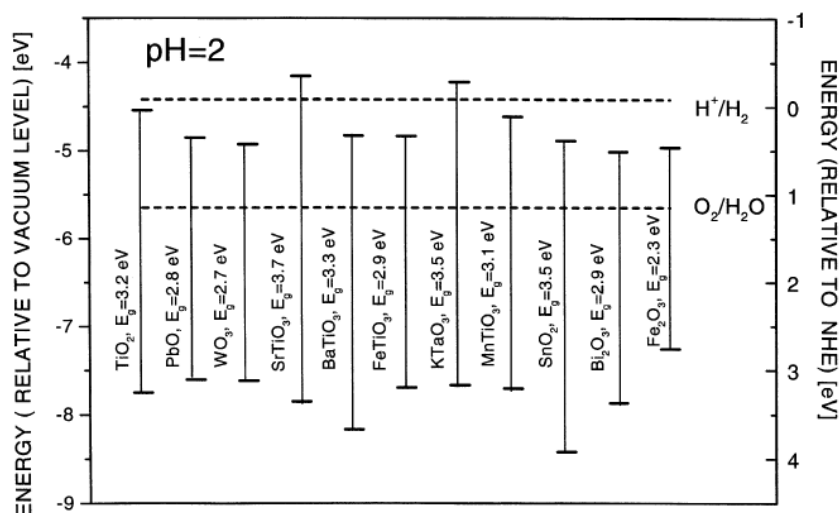


Figura 2: Diagrama que muestra las energías de band gap de diferentes óxidos metálicos respecto al vacío y al electrodo normal de hidrógeno a pH=2. También se indican los potenciales necesarios para la reducción y la oxidación del agua [7].

### 9.1.2 Mecanismo de fotoelectrólisis del agua a nivel de bandas de energía

El esquema que se muestra en la Figura 3 muestra lo que ocurre a nivel de bandas de energía, en el caso que se emplee un semiconductor masivo tipo n como fotoánodo y un metal como cátodo, durante el proceso de fotoelectrólisis. En el esquema A se encuentran señaladas las bandas de energía del semiconductor (de valencia y de conducción) y el nivel de Fermi, que como se trata de un semiconductor tipo n, se encuentra más cerca en energía a la banda de conducción.

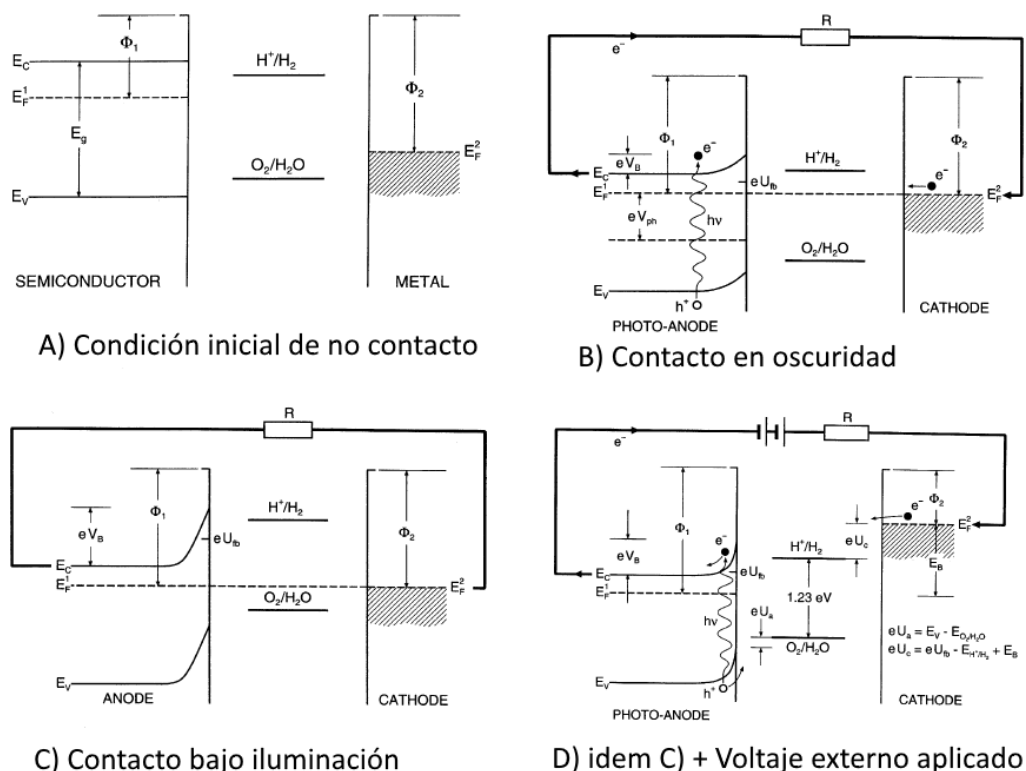


Figura 3: Esquema del mecanismo de ruptura fotoelectroquímica del agua explicado a nivel de los diagramas de bandas de energía. [7]

Puede observarse también el potencial de reducción del  $H^+$  y de oxidación del  $H_2O$  del lado del electrolito. Finalmente en el metal puede observarse el nivel de Fermi del mismo. En el esquema B se muestra lo que ocurre cuando los electrodos se ponen en contacto con la solución electrolítica entre medio. Básicamente se alinean los niveles de Fermi del metal y del semiconductor, con lo cual, es necesario que migren electrones desde el semiconductor al electrolito lo cual produce un doblamiento de bandas. En el esquema C se muestra lo que ocurre cuando se ilumina el semiconductor. El nivel de Fermi sube en energía debido a que se produce la promoción de electrones a la banda de conducción del mismo. Como sube el nivel de Fermi en el semiconductor, cuando se llega al equilibrio, también sube en energía el nivel de Fermi del metal. Sin embargo, para que se produzca la reducción de los iones  $H^+$ , el nivel de Fermi del metal debe estar por encima

energéticamente que el potencial de reducción de dicha especie, por lo que, como se explicó en el párrafo anterior, es preciso aplicar una diferencia de potencial externamente entre el cátodo y el fotoánodo, como se muestra en el esquema D. Cuando se aplica un cierto valor de potencial externo, el nivel de Fermi del metal se posiciona por encima del potencial de reducción del H<sup>+</sup>, con lo cual se produce la promoción de los electrones hacia estas especies. Por otra parte, del lado del fotoánodo debe ocurrir la oxidación del agua para generar O<sub>2</sub>. Para que este fenómeno se produzca, los huecos remanentes en la banda de valencia como consecuencia de la fotoexcitación deben estar por debajo en energía respecto al potencial de oxidación del agua (de forma opuesta al caso de los electrones).

### 9.1.3 Conceptos de rendimiento

Con relación a los conceptos introducidos anteriormente se puede determinar un rendimiento (ec. 1.) para el proceso de fotoelectrólisis del agua cuya fórmula se expresa a continuación:

$$ec.1. \text{Rendimiento} = \frac{\text{Energía almacenada como H}_2 - \text{Energía otorgada externamente por la fuente}}{\text{Energía lumínica entregada}}$$

$$= \frac{(1.23V - E_{\text{aplicado}}) \times I_p}{\text{Potencia lumínica}}$$

En donde  $I_p$  es la corriente que circula por el circuito.

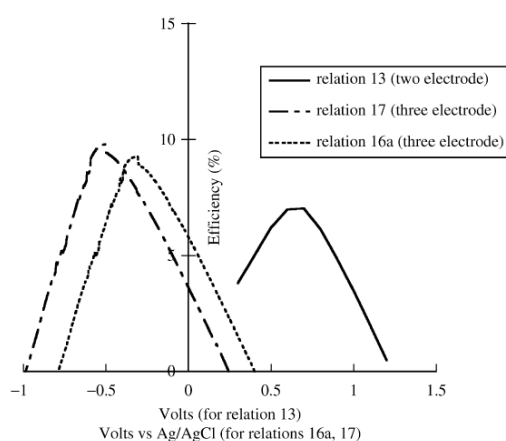


Figura 4: Eficiencia porcentual de acuerdo a la ec. 1. en función del potencial aplicado cuando se emplean celdas de 2 (línea sólida) y de 3 electrodos (líneas punteadas) [13].

En base a la ec. 1 planteada, puede deducirse que existe un máximo en la curva rendimiento vs potencial aplicado, como se muestra en la Figura 4. También, en la misma Figura, puede observarse que el rendimiento cuando se emplea un arreglo de 3 electrodos, en el cual la corriente circula entre el electrodo de trabajo (semiconductor) y el contraelectrodo (platino) y el potencial se aplica entre un electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, es diferente respecto a cuándo se emplea un arreglo de dos electrodos, en donde se aplica el potencial y también circula corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

El hecho de emplear TiO<sub>2</sub> como material responsable de la absorción de luz, genera ya de por sí una pérdida importante en cuanto a la cantidad de luz absorbida debido a que como ya se mencionó en capítulos anteriores, el TiO<sub>2</sub> es sólo capaz de aprovechar la región UV del espectro de irradiación solar. Uno de los mayores retos de la actualidad consiste en modificar la estructura de bandas energéticas del TiO<sub>2</sub> empleando diferentes procedimientos como el dopaje con otros elementos, para ampliar el rango de aprovechamiento de la luz solar [12]. Es importante destacar que el pH de la solución electrolítica empleada también modifica la estructura superficial de los óxidos semiconductores, modificando sus propiedades electrónicas (Figura 5).

Por otra parte, puede ocurrir que se produzcan menos moles de H<sub>2</sub> en relación a lo esperado en base a los moles de H<sub>2</sub> teóricos que se producirían si toda la carga que circula por los electrodos extraída a partir de la integral de la corriente registrada en función del tiempo se empleara para generar H<sub>2</sub>. Es decir que existen caminos de pérdidas de electrones que pueden estar relacionados con la presencia de otras especies en el electrolito que sean más fácilmente de reducir que los H<sup>+</sup>, pérdidas de electrones en las uniones entre los cables o en las interfaces, baja conductividad del electrolito, entre otras causas. Es por ello por lo que puede definirse también otro concepto de rendimiento (ec. 2.) relacionado a la cantidad de moles de H<sub>2</sub> producidos con relación a los moles de carga que circulan por el circuito en un determinado lapso de tiempo:

$$\begin{aligned} \text{ec.2. Rendimiento\%} &= \frac{\text{moles de H}_2 \text{ generados}}{\text{moles de H}_2 \text{ teóricos calculados a partir de la carga}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{moles de H}_2 \text{ generados (detectados por Cromatografía gaseosa)}}{I_p dt} \times 100\% \end{aligned}$$

Básicamente, el rendimiento de la celda para la ruptura fotoelectroquímica del agua depende de la estructura/microestructura y propiedades ópticas y electrónicas de los electrodos y del correcto diseño de la celda para evitar pérdidas eléctricas causadas por resistencias internas [7].

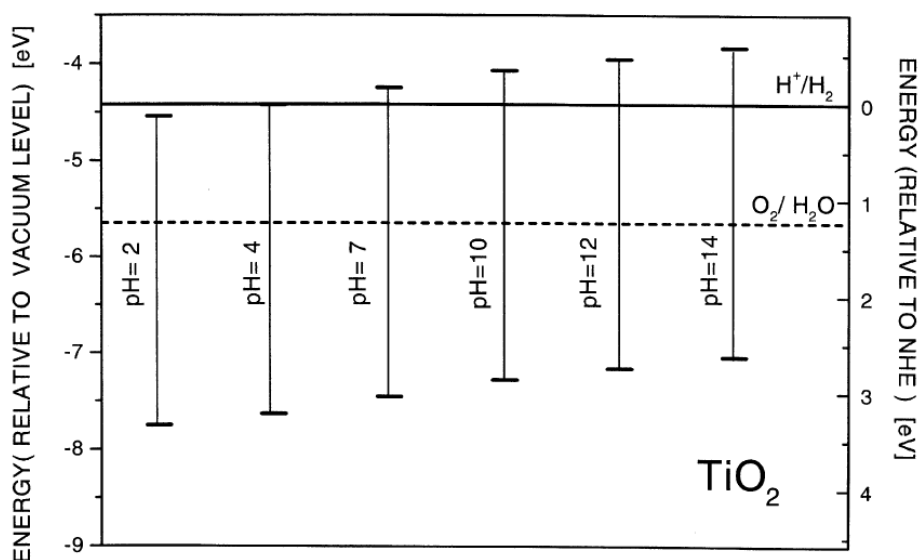


Figura 5: Cambio de la posición energética de las bandas del TiO<sub>2</sub> de acuerdo al pH de la solución electrolítica [7].

## 9.2 Detalles técnicos de los equipamientos empleados

El reactor empleado para la obtención de H<sub>2</sub> por ruptura fotoelectroquímica del agua se muestra esquematizado en la Figura 6. Como electrodo de trabajo se empleó una superficie de titanio con nanotubos de TiO<sub>2</sub> crecidos (1,5 – 2 μm de altura) modificados con nanopartículas de Pt (para aumentar su carácter catalítico ante la oxidación del agua), como contraelectrodo se usó una placa de Pt y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl. Finalmente se empleó KOH 1M y KOH 1M + etilenglicol 10% V/V (compuesto de sacrificio) como electrolito. La lámpara utilizada es de arco de Xenón y la corriente que circuló por el filamento fue de 9 A.

Para determinar la cantidad de moles de H<sub>2</sub> producidos se llevó a cabo la técnica de cromatografía gaseosa. Los parámetros ajustados fueron:

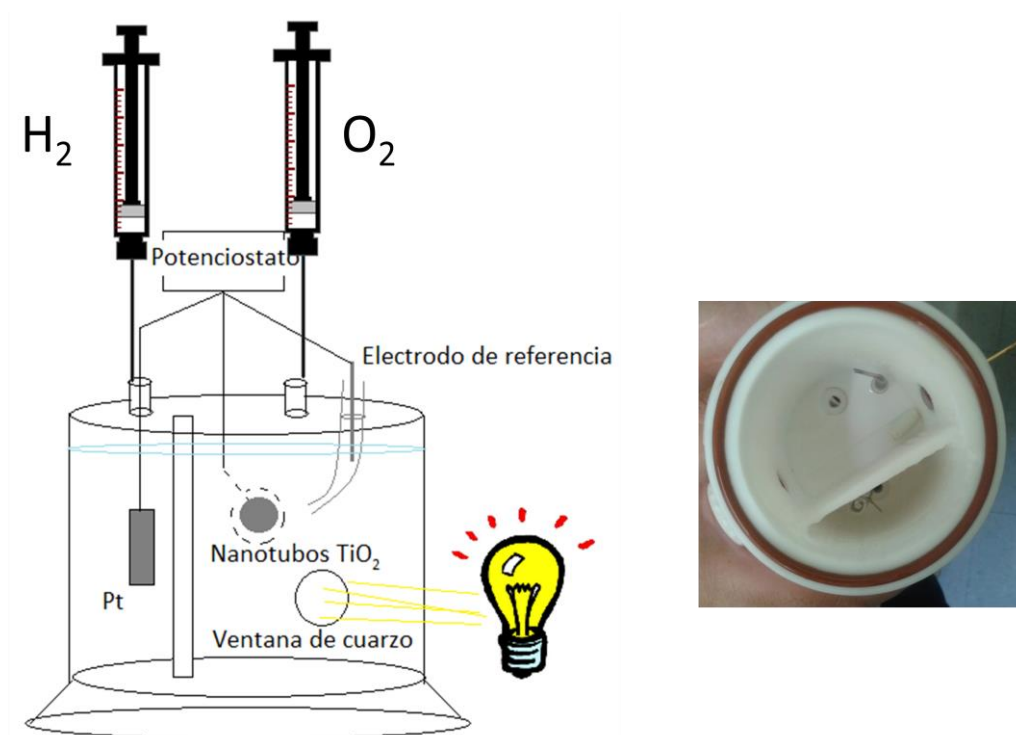
Capítulo 9: *Obtención de H<sub>2</sub> por ruptura fotoelectroquímica del agua*

- T horno: 60 °C
- T inyector: 150 °C
- T detector TCD: 150 °C
- Columna empaquetada
- Material Porapak Q
- Gas carrier: Ar

Para inyectar el gas producido en cada compartimento del reactor se emplearon jeringas para gases. El volumen inyección CG fue de 100 µL.

En el cálculo de los moles de H<sub>2</sub> producidos se tuvieron en cuenta los siguientes datos:

- Volumen cargado en el reactor: 266,6 mL
- Volumen muerto compartimento Pt: 10mL
- Volumen muerto total: 63,34 mL



*Figura 6: Esquema del reactor empleado para la generación de H<sub>2</sub> por medio de ruptura fotoelectroquímica del agua.*

### 9.3 Rendimiento de obtención de moles de Hidrógeno bajo diferentes condiciones de ruptura fotoelectroquímica del agua.

En primer lugar, se comparó la cantidad de moles de H<sub>2</sub> formados a un mismo potencial aplicado, con y sin iluminación. La Figura 7 muestra las medidas cronoamperométricas llevadas a cabo a 1,3 V a oscuras y bajo iluminación (caso en el cual puede visualizarse la fotocorriente producida), junto con los valores de la cantidad de moles de H<sub>2</sub> formados detectados por cromatografía gaseosa. Puede observarse que se producen aproximadamente 4 veces más moles de H<sub>2</sub> bajo iluminación, indicando que la generación de H<sub>2</sub> es mayoritariamente asistida por la luz.

A continuación, se hará referencia al rendimiento calculado a partir de la ec. 2., el cual indica la relación entre los moles de H<sub>2</sub> obtenidos (detectados mediante la técnica de cromatografía gaseosa) y los moles de Hidrógeno teóricos calculados a partir de la fotocorriente medida, empleando la relación dada por:

$$n_{H_2} = \frac{Q}{2F}$$

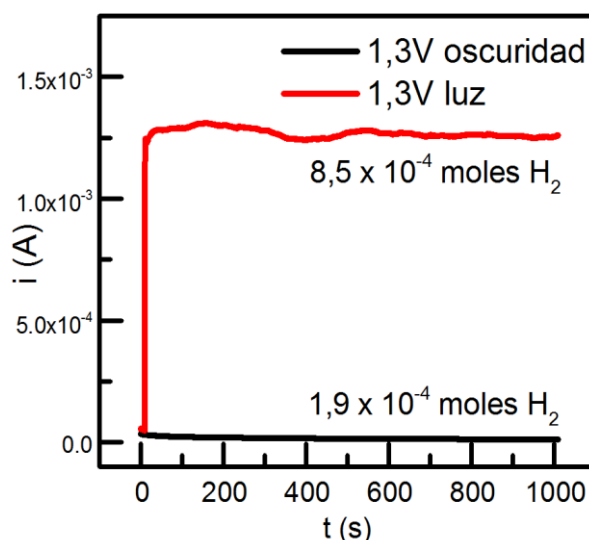
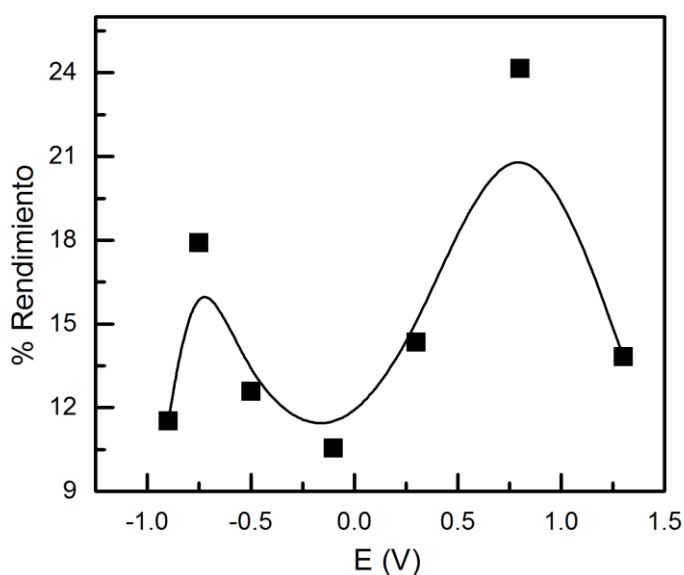


Figura 7: Medidas cronoamperométricas llevadas a cabo en oscuridad y bajo iluminación del fotoánodo. Sobre cada curva se indica la cantidad de moles de H<sub>2</sub> detectados por cromatografía gaseosa.

Siendo  $F$  la constante de Faraday y  $Q$  la carga extraída a partir de la integral de la fotocorriente en el tiempo

Con el propósito de comparar el rendimiento con el potencial aplicado, se midió la fotocorriente producida aplicando diferentes potenciales entre el electrodo de trabajo y el de referencia. La fotocorriente producida fue integrada en el tiempo para determinar la carga y de esa forma calcular los moles teóricos de  $H_2$  que deberían producirse. Como se muestra en la Figura 8, se encontró que el rendimiento porcentual oscila alrededor del 15 % para todos los potenciales aplicados. Se llevó a cabo además un análisis de la reproducibilidad en cuanto al rendimiento obtenido, aplicando 0,5 V durante 1000 segundos repetidamente.



---

*Figura 8: Rendimiento porcentual de moles de  $H_2$  producidos en relación a lo moles teóricos de  $H_2$  calculados en base a la carga transferida.*

---

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

- Area CG promedio: 67,44  $\rightarrow$  0,756  $\mu$ moles
- Desviacion estandar: 10,28  $\rightarrow$  0,115  $\mu$ moles (15%)
- Moles teoricos: 5,21  $\mu$ moles
- Rendimiento: 14,5%



Por otra parte, cuando se desoxigenó la solución electrolítica mediante el burbujeo de la misma con Argón, el rendimiento aumentó aproximadamente a un 30-35 %, indicando que el O<sub>2</sub> se reduce más fácilmente que el H<sub>2</sub>O en el Pt, con lo cual, para evitar la pérdida de los electrones fotogenerados, desde ese momento se comenzó a trabajar con la solución electrolítica lo más libre de O<sub>2</sub> posible.

En la Figura 9 se visualiza más fácilmente la diferencia entre los moles teóricos de H<sub>2</sub> que debería producirse en base a la carga transferida en comparación con los moles realmente obtenidos, determinados por CG cuando el porcentaje de rendimiento es de alrededor del 35 %.

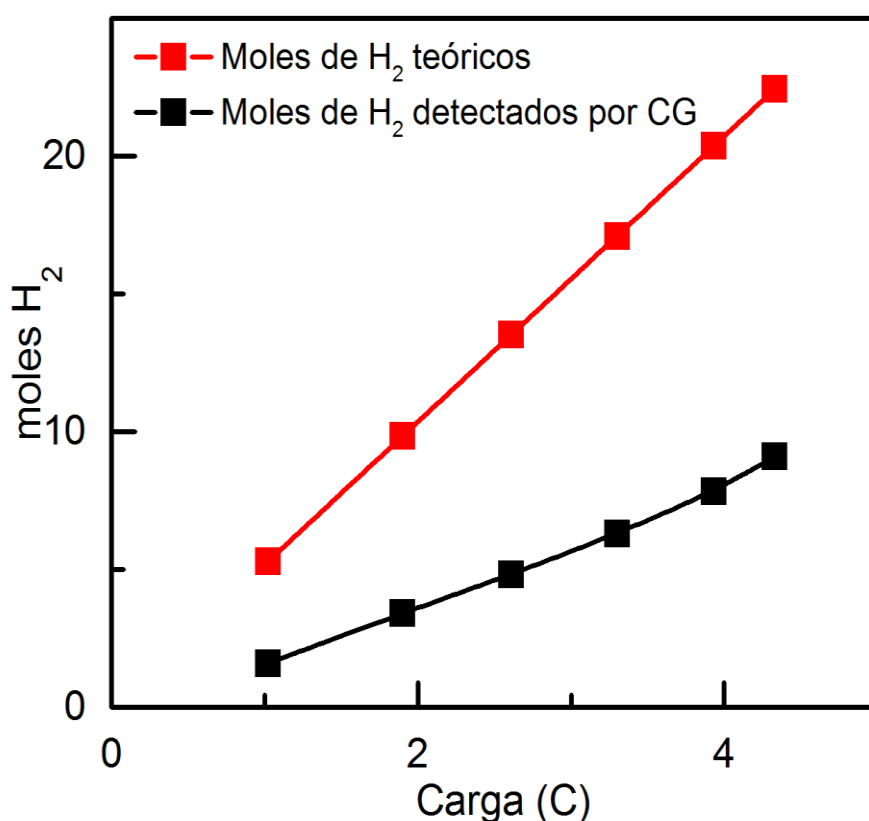


Figura 9: Moles de H<sub>2</sub> teóricos (calculados a partir de la carga fotogenerada) y generados efectivamente (detectados por cromatografía gaseosa) en función de la carga que circula por el reactor.

Como se muestra en la Figura 10, se comparó el rendimiento de la ruptura electroquímica del agua llevando a cabo, en una celda de 3 electrodos, la fotoelectrólisis potencioestática (a un potencial aplicado en el cual la fotocorriente medida resultó de 1,15 mA) con la fotoelectrólisis galvanostática llevada a cabo haciendo circular una corriente de 1,15 mA y también una electrólisis masiva (sin luz) empleando como electrodo de trabajo una placa de Pt y de referencia otra igual, aplicando un potencial de -1,2 V (potencial necesario para hacer circular una corriente de 1,15 mA). Se encontró que los rendimientos aumentan conforme aumenta la carga transferida y las tendencias en las 3 curvas son similares con lo cual puede concluirse que:

- Resulta equivalente llevar a cabo una hidrólisis potencioestática y galvanostática para una misma carga transferida
- No se puede considerar que el 100% de la carga integrada a partir de las curvas  $i$  vs  $t$ , se utiliza para generar H<sub>2</sub>, es decir que existen caminos de PÉRDIDAS de los electrones que circulan por el circuito ya que se logra como máximo un 30-40 % rendimiento.

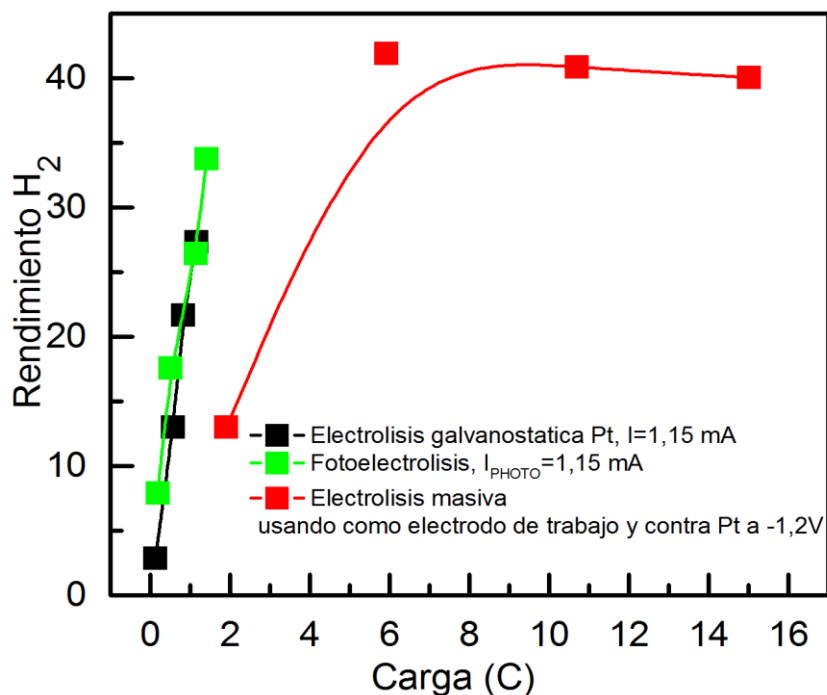
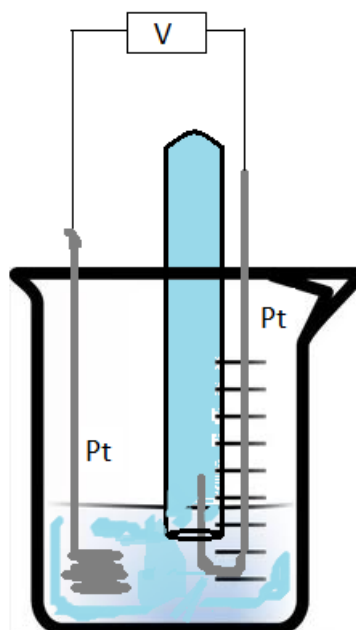


Figura 10: Rendimiento porcentual en función de la carga transferida en los casos de fotoelectrólisis potencioestática, galvanostática y electrólisis masiva (sin luz) cuando la fotocorriente que circula es de 1,15 mA.

Para poder determinar si existe una relación entre estas pérdidas con aspectos en cuanto al diseño del reactor, se probó llevar a cabo una electrólisis masiva (sin luz) del agua a 3 V empleando un arreglo de dos electrodos de Pt como se esquematiza en la Figura 11. Se obtuvo en este caso un rendimiento del 70 % con lo cual las pérdidas antes mencionadas pueden deberse a la gran distancia que separa los electrodos cuando están dispuestos en el reactor empleado, entre otras cuestiones.



*Figura 11: Esquema del arreglo experimental de dos electrodos de Pt empleados para llevar a cabo la electrólisis masiva del agua.*

Por último, se llevó a cabo la fotoelectrólisis del agua potencioestáticamente, en una celda de 3 electrodos, empleando etilenglicol como compuesto de sacrificio, es decir un compuesto que es más fácilmente oxidable en comparación al agua y que en teoría genera un aumento del rendimiento. Lo que se encontró es que tanto la fotocorriente como la cantidad de moles de  $H_2$  producidos aumentan al emplear dicho compuesto de sacrificio en comparación con el electrolito sin etilenglicol, pero los rendimientos se mantienen en aproximadamente 40 % (Figura 12). También se descubrió que luego de varios ciclos de medida de fotocorriente, la solución electrolítica conteniendo etilenglicol se volvió amarillenta debido posiblemente a los productos de oxidación del mismo con lo cual se vio afectada la absorción de la luz por parte del fotoánodo, disminuyendo la fotocorriente y el rendimiento obtenido en ciclos de medida posteriores. En conclusión, el empleo de etilenglicol como compuesto de sacrificio no logró aumentar significativamente los rendimientos por lo cual no se considera como una opción viable para disminuir los caminos de pérdidas de los electrones fotogenerados. Además, resulta

poco práctico el hecho de tener que renovar la solución electrolítica conteniendo el compuesto de sacrificio luego de pocos ciclos de medida debido al agotamiento del mismo.

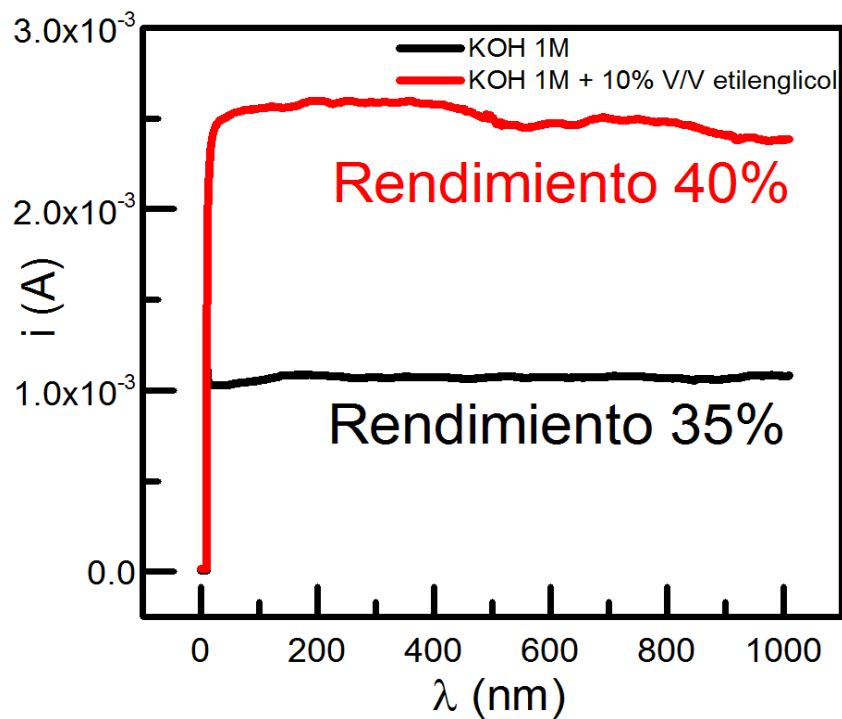


Figura 12: Fotocorriente en función del tiempo en ausencia y presencia de etilenglicol como compuesto de sacrificio. Se indica el porcentaje de rendimiento obtenido en ambos casos.

#### 9.4 *Conclusiones y proyecciones a futuro*

A partir del estudio realizado, puede afirmarse que la producción de Hidrógeno es mayoritariamente asistida por la luz. Sin embargo, hace falta aplicar potenciales externos. Por otra parte, los rendimientos en moles alcanzados en cuanto a la producción de H<sub>2</sub> fueron de aproximadamente 30-40% con lo cual se espera lograr aumentar el porcentaje de rendimiento de fotoelectrólisis del agua mediante un diseño optimizado del reactor en el cual se minimicen las pérdidas. Por otra parte, se buscaría aumentar dicho rendimiento mediante la sensibilización óptica de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> con los Qdots obtenidos para, de esa forma, aumentar el rango del espectro de irradiancia solar aprovechable para llevar a cabo la fotoelectrólisis.

#### 9.5 *Bibliografía del Capítulo 9*

- [1] a Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode., *Nature*. 238 (1972) 37–38. doi:10.1038/238037a0.
- [2] A. Fujishima, Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1487. doi:10.1149/1.2134048.
- [3] K. Honda, *Solar Hydrogen Energy Systems*, Oxford: Pergamon Press, 1979. doi:10.2307/20024538.
- [4] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535. doi:10.1039/C3CS60378D.
- [5] J.W. Ager, M.R. Shaner, K.A. Walczak, I.D. Sharp, S. Ardo, Experimental Demonstrations of Spontaneous Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2811–2824. <http://arxiv.org/abs/1612.08814>.
- [6] S. Hu, C. Xiang, S. Haussener, A.D. Berger, N.S. Lewis, An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrodes water-splitting systems, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2984–2993.
- [7] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*. 27 (2002) 991–1022. doi:10.1016/S0360-3199(02)00022-8.
- [8] H. Han, S. Kment, A. Goswami, O. Haderka, R. Zboril, Directly grown TiO<sub>2</sub> nanotubes on carbon nanofibers for photoelectrochemical water splitting, *MRS Adv.* 1 (2016) 3145–3150. doi:10.1557/adv.2016.401.
- [9] S.N. Basahel, K. Lee, R. Hahn, P. Schmuki, S.M. Bawaked, S.A. Al-Thabaiti, Self-

- decoration of Pt metal particles on TiO<sub>2</sub> nanotubes used for highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production, *Chem. Commun.* 50 (2014) 6123–6125. doi:10.1039/x0xx00000x.
- [10] B. Chen, J. Hou, K. Lu, Formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes and their applications in photoelectrochemical water splitting and supercapacitors, *Langmuir*. 29 (2013) 5911–5919. doi:10.1021/la400586r.
- [11] T. Ohnishi, Y. Nakato, H. Tsubomura, The quantum yield of photolysis of water on TiO<sub>2</sub> electrodes, *Berichte Der Bunsen Gesellschaft Fur Phys. Chemie - an Int. J. Phys. Chem.* 79 (1975) 523–525.
- [12] C.A. Grimes, G.K. Mor, Chapter 1: Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Electrochemical Anodization: Four Synthesis Generations, in: *TiO<sub>2</sub> Nanotub. Arrays*, Springer Science + Business Media, New York, 2009: pp. 1–66. doi:10.1007/978-1-4419-0068-5.
- [13] O.K. Varghese, C.A. Grimes, Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titania nanotube array photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 92 (2008) 374–384. doi:10.1016/j.solmat.2007.11.006.







Xul Solar, *Puerta del Este* (1935)

# Parte III

Conclusiones y  
proyecciones a futuro



# CAPITULO 10

---

## Conclusiones

### 10.1 Conclusiones finales

El CO<sub>2</sub> es el principal gas que incrementa el efecto invernadero debido a que se produce y acumula en mayor medida como consecuencia de las actividades humanas. EL mismo proviene principalmente del proceso de combustión de hidrocarburos, carbón y gas (combustibles de origen fósil, no renovables). Por razones económicas, estas últimas son las fuentes más ampliamente utilizadas, cubriendo aproximadamente el 80% del consumo energético por parte de las industrias y la población civil. Por lo tanto, para disminuir la emisión del CO<sub>2</sub>, es necesario comenzar a reemplazar las fuentes de energía no renovables por fuentes alternativas de energía como por ejemplo energía eólica, derivada de la biomasa, hídrica y solar. Para ello se necesita tanto estudio como desarrollo para disminuir el costo de las instalaciones que las mismas requieren para generar la masificación de su uso. De entre todas las mencionadas fuentes alternativas de energía, la que puede extraerse a partir del sol es la más abundante e inagotable. La irradiación solar en la Argentina en regiones andinas y subandinas desde Jujuy hasta Neuquén es tan abundante que potencialmente podría abastecer la demanda energética del país completo. En el país hay instalados algunos parques solares fotovoltaicos, dentro de los cuales el más amplio es el de Cañada Honda, que se encuentra en la provincia de San Juan. Sin embargo, al observar la matriz energética del país, las fuentes de energía renovables en total llegan a cubrir menos del 2% de la demanda energética de la población. En cuanto al marco regulatorio nacional en el año 2009 se promulgó la ley 26190, bajo el título de “REGIMEN DE FOMENTO NACIONAL PARA EL USO DE FUENTES RENOVABLES DE ENERGIA DESTINADA A LA PRODUCCION DE ENERGIA ELECTRICA” la cual declara de interés nacional la generación de energía eléctrica a partir del uso de fuentes de energía renovables con destino a la prestación de servicio público como así también la investigación para el desarrollo tecnológico y fabricación de equipos con esa finalidad (art. 1). Esta ley fue reformada en el año 2017 en el marco de la Ley

27191, la cual garantiza el derecho de los grandes usuarios de energía eléctrica como comercios e industrias a elegir su proveedor de energía renovable y negociar libremente las condiciones del suministro. Para cumplimentar con dicha ley, surgió por parte del Ministerio de Energía de la Nación, la Resolución 281/2017 que regula el funcionamiento del Mercado a Término de las Energías Renovables (MATER), bajo la cual se planea la posibilidad de negociar la compra de energía renovable a generadores y comercializadores de energías renovables y asegurarse como mínimo el 8% del total de su consumo en el 2018, hasta el 20 % en el 2025, que es lo que propone la ley. Por otra parte, el programa RenovAr, puesto en marcha en Mayo de 2016 ya está en su segunda ronda de llamados a licitaciones para productores y comercializadores de energías renovables. Este programa planea introducir en el país la política de generación distribuida o generación in-situ de electricidad a partir de numerosas fuentes de energía renovables, en lugares lo más próximos posible a los consumidores [1].

Para hacer del sol una fuente de energía que pueda ser masivamente utilizada se requiere estudio y desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia, durabilidad y bajos costos. Hasta el momento las celdas solares comerciales son principalmente fabricadas a base de Silicio. Estas celdas pueden llegar a tener eficiencias de hasta el 30 % pero con altos costos de fabricación. En la actualidad existen distintos tipos de dispositivos fotovoltaicos basados en otros elementos semiconductores nanoestructurados, polímeros orgánicos y películas finas semiconductoras que prometen lograr eficiencias mayores a la que se alcanza con las celdas tradicionales de Silicio. Sin embargo, muchos de estos dispositivos están aún en etapas de investigación a escala laboratorio. Dentro de las celdas solares alternativas a las de Silicio, que actualmente están en estudio, se encuentran las celdas solares sensibilizadas con Quantum Dots (QDSSC). Este tipo de celdas solares son una variación de las celdas solares de Grätzel o celdas solares sensibilizadas con colorantes o “dyes” y constan de un fotoánodo que constituye la parte de la celda solar que capta la luz solar y es en donde se produce la excitación y extracción de los electrones, un cátodo y entre medio de los mismos, electrolito líquido con una cupla Redox, es decir una especie oxidada capaz de captar electrones y otra reducida capaz de donar electrones. El objetivo general de la presente tesis consistió en mejorar la eficiencia de conversión de energía

## Capítulo 10: Conclusiones

solar de fotoánodos potencialmente empleados para celdas solares sensibilizadas con Qdots. Los fotoánodos estudiados consisten en nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados ópticamente con Qdots, principalmente de CdSe. Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se obtuvieron mediante el anodizado electroquímico de una superficie de Titanio mientras que los Qdots de CdSe coloidales se sintetizaron mediante el método de inyección en caliente. Se seleccionó un conjunto de parámetros de síntesis con los cuales se obtuvieron membranas estables de nanotubos en forma reproducible con una alta relación longitud/diámetro de las bocas. Por otra parte, se lograron obtener Qdots de CdSe y de  $\text{CuInS}_2$  de buena calidad, en dispersiones coloidales estables con alto grado de monodispersión de tamaños, lo cual fue evidenciado a través de las diferentes caracterizaciones que se llevaron a cabo. Particularmente, en cuanto a la síntesis de los Qdots de CdSe, se encontró que la calidad de los nanocristales obtenidos es altamente dependiente de la calidad y grado de pureza de los reactivos empleados, por lo cual se planteó el reemplazo del ácido oleico que es el agente estabilizante tradicionalmente usado, por ácido mirístico, el cual es menos susceptible a la descomposición. Empleando ácido mirístico se pueden obtener, en forma reproducible, Qdots de CdSe de alta calidad.

Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fueron modificados con los Qdots mediante adsorción directa. La interacción que se produce entre los Qdots adsorbidos y el  $\text{TiO}_2$  aún no es ampliamente conocida pero básicamente se trata de una fisisorción. La presencia de los Qdots adsorbidos sobre los nanotubos se detectó mediante diferentes técnicas como espectroscopía Raman, reflectancia difusa, espectrofotometría UV-Visible y microscopías de transmisión electrónica de alta resolución. Además, los fotoánodos obtenidos a partir de la adsorción directa de los Qdots mostraron la generación de fotocorrientes cuando fueron irradiados con luz de longitudes de onda en la región visible con lo cual puede afirmarse que se logró sensibilización óptica del  $\text{TiO}_2$  en el rango visible.

Con el objetivo de aumentar la eficiencia de los fotoánodos obtenidos, se estudiaron distintas estrategias, tanto durante las etapas de preparación de los fotoánodos así como también posibles post tratamientos de los mismos. En primer lugar, se estudió el efecto de diferentes tipos de tratamientos térmicos en atmósfera de

aire sobre la eficiencia de los fotoánodos obtenidos como una posibilidad de quitar la capa de moléculas orgánicas que conforman el recubrimiento superficial de los Qdots. Se buscó remover dicho recubrimiento debido a que éste genera un efecto pasivante de la superficie de los Qdots, inhibiendo en cierta medida la transferencia electrónica entre los Qdots y el TiO<sub>2</sub>. Se encontró que, bajo ciertas condiciones de temperatura y duración, particularmente a 200°C y a 250°C durante 3 horas aproximadamente, el tratamiento térmico produce un aumento de alrededor de 3 veces en la fotocorriente producida por los fotoánodos respecto al estado inicial. Por otra parte, a temperaturas mayores de 250 °C durante tiempos mayores a las 3 horas, se produce una caída en la fotocorriente debido a que bajo dichas condiciones de tratamiento térmico se forma una capa superficial de óxido que impide la inyección electrónica desde los Qdots al TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, puede observarse que el tratamiento térmico llevado a cabo en condiciones óptimas produce un aumento en la fotocorriente debido a un reordenamiento/pérdida parcial del recubrimiento superficial de los Qdots, lo que permite que se establezca un contacto más directo entre los Qdots y el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, se comprobó también que esta pérdida parcial del recubrimiento superficial aumenta la tasa de reacciones de recombinación entre los electrones fotogenerados con especies oxidadas presentes en el electrolito. Estas reacciones de recombinación producen pérdida de los electrones fotogenerados, disminuyendo así la eficiencia del fotoánodo.

Por otra parte, al estudiar el proceso de adsorción directa a través de la construcción de la isoterma de adsorción de los Qdots sobre los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, se determinó que dicho proceso de adsorción corresponde con el modelo de Langmuir. Por lo tanto, luego de un cierto punto, la cantidad de Qdots adsorbida se vuelve independiente de la concentración de Qdots en la dispersión coloidal. En relación con este aspecto, se buscó una estrategia para aumentar la cantidad de Qdots adsorbidos, desplazando el equilibrio de adsorción. Para ello se aumentó la polaridad del solvente empleado en las dispersiones de Qdots para la adsorción directa. Teniendo en cuenta que los Qdots están recubiertos por las moléculas orgánicas de estabilizante, mayormente de carácter hidrofóbico, un aumento en la polaridad del solvente genera una cierta desestabilización de las dispersiones coloidales con lo cual la adsorción de los

## Capítulo 10: Conclusiones

Qdots sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se ve favorecida. Por otra parte, la fotocorriente generada por los fotoánodos preparados empleando solventes de dispersión más polares aumentó con el incremento en la polaridad del solvente, lo cual se condice con un mayor cubrimiento de los nanotubos con Qdots. Sin embargo, se encontró que el aumento en la fotocorriente generada es mayor en relación con el aumento en la cantidad de puntos cuánticos adsorbidos con lo cual el incremento en la fotocorriente no se debió solo debido a una mayor cantidad de puntos cuánticos adsorbidos sino también a un efecto de mayor proximidad de los Qdots adsorbidos al contacto eléctrico. Cuando se realizó un mapeo de la distribución de Qdots adsorbidos a lo largo de los nanotubos se encontró que cuando la adsorción se lleva a cabo desde solventes de mayor polaridad, la mayor parte de los Qdots se encuentra más cerca del contacto eléctrico, que es donde se colectan los electrones fotogenerados. Por lo tanto, los electrones fotogenerados tardan menos tiempo en alcanzar el contacto lo que disminuye las posibilidades que los mismos recombinen.

Finalmente, se constuyeron celdas solares empleando los fotoánodos obtenidos y optimizados con las dos estrategias mencionadas anteriormente, es decir, aumentando la cantidad de Qdots adsorbidos mediante un aumento en la polaridad del solvente de dispersión y con el post tratamiento térmico de los fotoánodos preparados llevado a cabo bajo las mejores condiciones encontradas de tiempo y temperatura. En primer lugar, se observó que resulta necesario aplicar potenciales externos positivos para que las celdas solares construidas entreguen la mayor cantidad de fotocorriente que pueden producir lo cual puede deberse a que se requiere una mejora el resto de los componentes de la celda, es decir, del cátodo y/o electrolito empleados. Otro aspecto negativo fue que las celdas solares tienen vida corta porque el electrolito se evapora, con lo cual se propone una exploración de posibles electrolitos poliméricos o en gel para reemplazar el electrolito líquido. Por otro lado, se verificó el efecto positivo en el incremento en la magnitud de la fotocorriente alcanzada debida a la disminución de la distancia entre el cátodo y el fotoánodo que se produce cuando se construyen dichas celdas solares, en las cuales ambos electrodos están separados por una capa delgada de electrolito. Finalmente, se encontró que las tendencias observadas en los fotoánodos se

mantienen en las celdas solares, es decir, con fotoánodos más eficientes se lograron celdas solares más eficientes.

En cuanto a la producción de Hidrógeno por ruptura fotoelectroquímica del agua, empleando una membrana de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  como fotoánodos, se concluyó que la misma es mayoritariamente asistida por la luz. Sin embargo, hace falta aplicar potenciales externos para lograr la formación de cantidades detectables de  $\text{H}_2$ . Por otra parte, los rendimientos en moles alcanzados en cuanto a la producción de  $\text{H}_2$  fueron de aproximadamente 30-40%, es decir que solo ese porcentaje del total de los electrones fotogenerados reaccionan para generar  $\text{H}_2$ . Por ello se proyecta encontrar el origen de las pérdidas de los electrones fotogenerados en busca de minimizarlas.

### *10.2 Proyecciones a futuro*

Desde los inicios de los estudios acerca de las celdas solares sensibilizadas con Qdots, que se remontan a la década del 2000 hasta el día de hoy, la eficiencia de las mismas ha llegado a aproximadamente un 10% [2–4]. Esto significa que no se ha podido superar la eficiencia de las celdas solares de silicio comercialmente disponibles. Por lo tanto, considerando las altas eficiencias potenciales relacionadas a proyecciones teóricas basadas en las propiedades distintivas de los Qdots y los materiales nanoestructurados en general, todavía hay un largo camino por recorrer en cuanto a las siguientes cuestiones fundamentales:

- Selección apropiada de materiales constituyentes de las celdas solares basada en las propiedades ópticas y electrónicas deseadas, tanto para la obtención de los fotoánodos, contraelectrodos y electrolitos.
- Ingeniería en la combinación de los diferentes componentes de las celdas solares para favorecer los procesos de generación y transferencia de carga.

La generación múltiple de excitones es uno de los fenómenos presentes en los Qdots que haría que la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos basados en estos componentes presenten eficiencias de conversión de energía lumínica más altas que las celdas solares convencionales ya que consiste en la generación de más de un par



electrón hueco por fotón absorbido Sin embargo, aún no se ha visualizado el fenómeno de generación múltiple de excitones en ningún otro tipo de Qdot además de los constituidos por PbS, PbSe, PbTe [5].

En relación a los fotoánodos, por un lado, resulta necesario ampliar el rango de luz absorbida y aprovechada por los mismos para lo cual se explora el uso de diferentes tamaños y tipos de Qdots de distinta composición [6,7]. Por otra parte, el uso de “green Qdots” se plantea como una posibilidad interesante debido a su propiedades menos tóxicas [8].

Una forma de aumentar la cantidad de Qdots adsorbidos puede ser empleando estructuras jerárquicas en los óxidos nanoestructurados base como lo son el TiO<sub>2</sub> y el ZnO [2] o también llevando a cabo un proceso de disolución controlada de estos óxidos para aumentar la rugosidad de los mismos. Además, para lograr un mayor aprovechamiento de la luz incidente en el fotoánodo, se está explorando el empleo de una capa extra nanoparticulada de TiO<sub>2</sub> o de otro elemento que sea capaz de generar múltiples reflexiones de la luz solar para aumentar el paso óptico de la radiación lumínica [9].

Un punto clave de la mejora en la eficiencia de estas celdas solares consiste en disminuir la disparidad entre las velocidades de transferencia de carga de los electrones y huecos. Actualmente se está explorando el uso de diferentes elementos dopantes en los óxidos nanoestructurados para lograr así el sintonizado en las posiciones de las bandas de conducción y valencia de tal forma de favorecer la inyección electrónica desde los Qdots que sensibilizan dichos óxidos y la rápida remoción de huecos [2]. También las pérdidas de eficiencia se deben a un transporte lento de los electrones a lo largo de los fotoánodos, con lo cual se busca aumentar la conductividad de estos materiales. Por otra parte, el tratamiento superficial de los fotoánodos se plantea como una posibilidad para disminuir la pérdida de los electrones fotogenerados por recombinación electrónica interfacial. Además, el tratamiento interfacial de los fotoánodos debería ser capaz de disminuir la tasa de fotocorrosión o corrosión de los sensibilizadores ópticos.

Por otro lado, el material constituyente del contraelectrodo también juega un rol fundamental en la eficiencia de las celdas solares, con lo cual se plantea explorar nuevos materiales altamente conductores y además catalíticos para la reducción de las especies de la cupla Redox presente en el electrolito. Actualmente se explora el uso de materiales basados en  $Cu_xS$  como cátodos [8] .

Uno de los mayores problemas de este tipo de celdas solares radica en la corta vida útil de las mismas cuando se emplean electrolitos acuosos, los cuales se evaporan fácilmente. Por lo tanto, se plantea como una posibilidad la investigación de electrolitos de tipo gel.

La aplicación comercial de celdas solares sensibilizadas con Qdots requiere en primer lugar un mejoramiento de la eficiencia y estabilidad de las celdas a nivel laboratorio teniendo en cuenta lo mencionado en los párrafos anteriores, el estudio de cómo llevar a gran escala la producción de estas celdas, lo cual implicaría la síntesis masiva de los componentes y la producción de paneles solares de grandes áreas físicas. El costo de lograr la producción de este tipo de celdas a gran escala es un factor importante. Algunas extrapolaciones basadas en el costo de los materiales hoy en día y asumiendo el logro de un alto grado de automatización en los procesos de fabricación de estas celdas, sugieren valores de 10 USD por  $m^2$  de celda solar [10].

### 9.3 *Bibliografía del Capítulo 9*

- [1] Energía Solar al Día Toda la actualidad de la Energía Solar y Renovables, (2017). <http://energiasolaraldia.com/>.
- [2] D. Sharma, R. Jha, S. Kumar, Quantum dot sensitized solar cell: Recent advances and future perspectives in photoanode, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 294–322. doi:10.1016/j.solmat.2016.05.062.
- [3] NREL, (2017). <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
- [4] J.W. Jo, Y. Kim, J. Choi, F.P.G. de Arquer, G. Walters, B. Sun, et al., Enhanced Open-Circuit Voltage in Colloidal Quantum Dot Photovoltaics via Reactivity-Controlled Solution-Phase Ligand Exchange, *Adv. Mater.* 1703627 (2017) 1–6. doi:10.1002/adma.201703627.
- [5] M.C. Beard, Multiple Exciton Generation in Quantum Dots, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 1282–1288. doi:10.1021/jz200166y.
- [6] M.D. Regulacio, M.-Y. Han, Composition-tunable alloyed semiconductor

Capítulo 10: *Conclusiones*

- nanocrystals., *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 621–30. doi:10.1021/ar900242r.
- [7] P. V Kamat, Quantum Dot Solar Cells . Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters †, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 18737–18753.
- [8] H. McDaniel, N. Fuke, N.S. Makarov, J.M. Pietryga, V.I. Klimov, An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–10. doi:10.1038/ncomms3887.
- [9] Z.S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1381–1389. doi:10.1016/j.ccr.2004.03.006.
- [10] R. Wang, Y. Shang, P. Kanjanaboos, W. Zhou, Z. Ning, E.H. Sargent, Colloidal quantum dot ligand engineering for high performance solar cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1130–1143. doi:10.1039/C5EE03887A.