



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICO

NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS CON TiO_2 Y
SENSIBILIZADOS CON CALCOGENUROS SEMICONDUCTORES COMO,
ALTERNATIVA EN LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES TIPO GRÄTZEL

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. en C. JULIO CÉSAR CALVA YÁÑEZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ IER-UNAM

MÉXICO, D. F. ENERO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Padmanabhan Pankajakshy Karunakaran Nair

Secretario: Dra. Rincón González Marina Elizabeth

Vocal: Dra. Zhao Hu Hailin

1^{er.} Suplente: Dra. Maileppallil T. Santhamma Nair

2^{do.} Suplente: Dr. Avellaneda Avellaneda David

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables – UNAM, Privada Xochicalco S/N Temixco Mor. 63580. México.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Marina Elizabeth Rincón González

FIRMA

Dedicatoria

A mi familia y amigos

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a las personas que han contribuido de alguna manera para que este proyecto de tesis doctoral haya a buen termino.

En principio agradezco a la Dra. Marina E. Rincón González, por guiarme y acompañarme durante mi estancia en el doctorado, por compartir su conocimiento y siempre mostrarse accesible a el dialogo.

A los doctores Padmanabhan Pankajakshy Karunakaran Nair, Zhao Hu Hailin, Maileppallil T. Santhamma Nair y Avellaneda Avellaneda David, por haber aceptado ser miembros de mí jurado doctoral y por sus recomendaciones para enriquecer el contenido de este trabajo.

A los técnicos académicos del departamento de materiales solares:

- Mtra. María Luisa Ramón García y Mtra. Patricia E. Altúzar Cuello, por su colaboración en el análisis de difracción de rayos X de mis materiales.
- Ing. Rogelio Morán Elvira por su colaboración en los análisis de microscopia de barrido de electrones por emisión de campo y su intervención como técnico del laboratorio de óxido metálicos y nanocarbono.
- Ing, Oscar Gomez Daza Almendaro por su colaboración de la técnica de espectroscopía de UV-vis y las interminables charlas de sobremesa.
- Mtro. José Campos Álvarez, por su colaboración en los análisis de microscopia de barrido de electrones y espectroscopia de dispersión de electrones y su apoyo técnico.

Al Instituto de Energía Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) y a su personal académico, por el tiempo y el espacio facilitado para la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico de manutención para realizar este doctorado.

Al proyecto IN104309 financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT). Así como a los proyectos CB-2005/25115 y CB-2010/153270 de CONACyT por el apoyo económico recibido durante mi estancia en el doctorado, y los proyectos LIFYCS – CONACYT (123122) y LACyQS – CONACyT (56918) por la infraestructura brindada.

A mis compañeros de laboratorio: Dr. Germán Alvarado, Mtro. Oscar Jaramillo, Dra. Susana López, Dr. Silverio Ordeñana, Ing. Mirna Ramírez, Dr. Marciano Sánchez y C. Dr. Mauricio Solís, por el apoyo académico, técnico y el buen ambiente que siempre privo en el laboratorio.

Finalmente a los nuevos y viejos amigos que de alguna u otra forma han estado siempre al pendiente y de quienes recibo siempre el mejor de los ánimos.

Contenido	Pag.
Índice de tablas	vii
Índice de figuras	ix
Nomenclatura	xiii
Resumen	1
Summary	3
Introducción	
• Antecedentes	5
• Objetivos y Metas	7
• Estructura de la tesis	8
• Referencias	10
Capítulo 1: Marco Teórico	
1.1 Celdas solares sensibilizadas con semiconductores: estructura y mecanismo de funcionamiento	15
1.2 Matrices para celdas solares sensibilizadas	17
1.2.1 Películas mesoporosas de TiO ₂	17
1.2.2. Incorporación de nanotubos de carbono a la matriz mesoporosa de TiO ₂	19
1.2.3 Dopado de TiO ₂	20
1.2.4 Barreras de recombinación en la matriz mesoporosa de TiO ₂	21
1.3 Puntos cuánticos de semiconductores	23
1.3.1 Materiales para puntos cuánticos	24
1.3.2 Síntesis y sensibilización con puntos cuánticos	24
1.4 Electrolito	26
1.5 Contra electrodos	28
1.6 Caracterización fotoelectroquímica de ánodos	29
1.6.1 Mediciones en celdas de 3 electrodos	29
1.6.2 Posicionamiento de la banda de conducción	29
1.6.3 Eficiencia de conversión de fotones a corriente (IPCE)	33
1.6.4 Tiempo de vida del electrón	33
1.7 Curvas de caracterización de celdas solares	37

1.7.1 Corriente de corto circuito y voltaje a circuito abierto	37
1.7.2 Factor de llenado	38
1.7.3 Eficiencia de la celda sensibilizada con semiconductores	39
Referencias	40
Capítulo 2: Metodología Experimental	
2.1 Síntesis de nanotubos de carbono por rocío pirolítico	49
2.1.1 Crecimiento de NTC directamente sobre sustratos de acero inoxidable 304	51
2.1.2 Depósito de película de NTC por medio de spray coating	52
2.2 Síntesis de matrices NTC/TiO ₂ y TiO ₂ :C mediante funcionalización de NTC con TiO ₂	53
2.3 Sensibilización de las matrices NTC/TiO ₂ y TiO ₂ :C con Bi ₂ S ₃ por CBD	55
2.4 Sensibilización de matrices TiO ₂ :C con Bi ₂ S ₃ y PbS por SILAR	56
2.5 Preparación del electrolito	58
2.6 Caracterización de fotoánodos sensibilizados con Bi ₂ S ₃	59
2.7 Arreglo experimental para la caracterización fotoelectroquímica de los fotoánodos	59
2.8 Armado de celdas sensibilizadas con Bi ₂ S ₃ y PbS	60
Referencias	61
Capítulo 3: Caracterización estructural y fotoelectroquímica de matrices de NTC-TiO₂ sensibilizadas con Bi₂S₃	
3.1 Caracterización estructural	63
3.2 Caracterización fotoelectroquímica	70
3.3 Conclusiones	78
Referencias	79
Capítulo 4: Determinación de tiempos de vida media de portadores en fotoelectrodos basados en cintas de TiO₂	
4.1 Caracterización de los electrodos	81
4.2 Determinación de los tiempos de vida media	85
4.3 Conclusiones	87

Capítulo 5: Celdas solares basadas en matrices altamente porosas de TiO₂:C sensibilizadas con Bi₂S₃ y PbS

5.1 Caracterización estructural	89
5.2 Caracterización Electroquímica	91
5.3 Desempeño de las celdas sensibilizadas con Bi₂S₃ y PbS	94
5.4 Conclusiones	96

Capitulo 6: Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones generales	99
6.2 Recomendaciones (Trabajo a futuro)	100

Anexo 1

Determinación del volumen de porosidad abierta y espesor de las matrices altamente porosas de TiO₂:C mediante absorción de solvente.	103
--	------------

Anexo 2

Structural and photoelectrochemical characterization of MWCNT-TiO₂ matrices sensitized with Bi₂S₃.	105
--	------------

Índice de tablas

Tabla	Título	Pag.
2.1	VARIABLES A OPTIMIZAR DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.	51
3.1	Parámetros experimentales para el depósito de NTC multipared por rocío pirolítico y la posterior funcionalización con TiO ₂ .	64
3.2	Resultados de EDS para las películas de NTC multipared, NTC/TiO ₂ y TiO ₂ :C depositadas sobre sustratos de acero inoxidable.	66
3.3	Resultados de EDS para polvos de NTC/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ y TiO ₂ :C/Bi ₂ S ₃ como función del tiempo de depósito.	69
4.1	Propiedades estructurales de los electrodos analizados.	84
5.1	Resultados de análisis por EDS de la composición elemental para los electrodos sensibilizados con Bi ₂ S ₃ y PbS.	91
5.2	Parámetros del desempeño de las celdas sensibilizadas con Bi ₂ S ₃ y PbS.	96
A1	Determinación de volumen de Etanol absorbido para diferentes muestras.	103

Índice de figuras

Figura	Título	Pag.
1.1	Esquema idealizado del funcionamiento de una celda solar sensibilizada con puntos cuánticos, (1) generación del par electrón/hueco, (2) inyección de electrones a la banda de conducción del TiO_2 , (3) carga externa en corto circuito, (4) regeneración del electrolito en el contra electrodo.	17
1.2	Figura 1.2. Diferentes morfologías de TiO_2 ; (a) nanoesferas, (b) nanorodillos, (c) nanotubos.	19
1.3	(a) Diagrama esquemático y (b) diagrama de energía para nanotubos de TiO_2 sensibilizado con CdSe en presencia de una película delgada de ZnO.	22
1.4	Alineamiento de bandas en una celda sensibilizada con estructura: $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ en presencia de electrolito de polisulfuros.	28
1.5	(a) Representación del mecanismo de generación de fotocorriente en un electrodo nanocristalino de TiO_2 ; (b) fotovoltamperograma bajo iluminación interrumpida de un electrodo nanocristalino de TiO_2 .	31
1.6	. (a) Diagrama de energía básico indicando el voltaje de la inyección de electrones (1) y huecos (2) y procesos de recombinación en la celda solar sensibilizada. También se muestran los niveles de energía del transporte y niveles de energía para electrones y huecos, el potencial V aplicado entre los contactos, y el potencial V_F asociado con la separación de los niveles de Fermi. (b) el circuito equivalente para la perturbación eléctrica AC. (c) El espectro de impedancia característico medida en una celda solar sensibilizada con electrolito líquido mostrando el arco RC y un pequeño Warburg (difusión) a altas frecuencias.	35
1.7	Curvas J-V mostrando el efecto de (a) las resistencias en serie y (b) resistencias de derivación en el factor de llenado de una celda solar. Los colores indican la calidad del factor de llenado, decreciendo del azul al rojo.	39
1.8	(a) Efecto de la temperatura e (b) intensidad de iluminación en la curva J-V de un dispositivo fotovoltaico	40
2.1	Arreglo experimental para la síntesis de nanotubos de carbono multipared por rocío pirolítico.	50
2.2	Esquema del proceso de funcionalización de películas de nanotubos	54

	de carbono con TiO_2 por dip-coating.	
2.3	Esquema del proceso de baño químico para la sensibilización de matrices de TiO_2 .	56
2.4	Esquema del procedimiento de depósito de puntos cuánticos de calcogenuros semiconductores sobre la matriz de $\text{TiO}_2\text{:C}$. por SILAR	58
2.5	Imágenes del arreglo para la caracterización fotoelectroquímica de los fotoánodos sensibilizados con Bi_2S_3 .	60
2.6	Diagrama del ensamble de las celdas solares sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS.	60
3.1	(a) Imagen de FE-SEM de la película de NTC multipared crecida sobre acero inoxidable 304, (b) análisis termogravimétrico de los NTC en aire (b).	64
3.2	Imágenes de FE-SEM de películas de NTC funcionalizadas con TiO_2 . Morfología como función de la temperatura de sintetizado: (a) 400°C y (b) 550°C .	65
3.3	Imágenes de FE-SEM de la matriz sinterizada a 550°C , (a) vista superior, (b) magnificación mostrando los aglomerados de partículas formando la coraza.	65
3.4	Patrones de difracción de rayos X de electrodos NTC- TiO_2 a las diferentes temperaturas de sinterización: 400°C y 550°C .	67
3.5	Imágenes de SEM de los electrodos sensibilizados con Bi_2S_3 como función de la temperatura de sinterizado y la duración del deposito de Bi_2S_3 . (a) NTC/ TiO_2 / Bi_2S_3 3h, (b) NTC/ TiO_2 / Bi_2S_3 6h, (c) $\text{TiO}_2\text{:C}$ / Bi_2S_3 3h, (d) $\text{TiO}_2\text{:C}$ / Bi_2S_3 6h.	68
3.6	Patrones de XRD de matrices de (a) NTC/ TiO_2 y (b) $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas con Bi_2S_3 depositadas durante 3 h y 6 h.	70
3.7	Voltamperometría cíclica en 0.1M de Na_2SO_4 de los electrodos sintetizados: NTC; NTC/ TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$.	71
3.8	(a) Respuesta espectral y (b) %IPCE en 0.1M de Na_2SO_4 de los electrodos sintetizados: TiO_2 ; NTC/ TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$.	72
3.9	Determinación de la brecha de energía de los electrodos sintetizados: TiO_2 ; NTC/ TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$.	73
3.10	Fotorespuesta de los electrodos tratados térmicamente a 400°C sensibilizados durante 3 y 6 horas comparados con electrodos que no tienen NTC en su estructura. Respuesta en polisulfuros 0.25 M.	75
3.11	Fotorespuesta de los electrodos dopados con carbono ($\text{TiO}_2\text{:C}$) sensibilizados durante 3 y 6 horas comparados con electrodos que no	76

	tienen NTC en su estructura. Respuesta en polisulfuros 0.25 M.	
3.12	Determinación en polisulfuros 0.25 M de (a) respuesta espectral e (b) %IPCE de las matrices $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas con Bi_2S_3 durante 3h y 6h.	77
3.13	Determinación de la brecha de energía de las matrices $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas con Bi_2S_3 durante 3 h y 6h.	78
4.1	(a) Imagen por FE-SEM de películas porosas de $\text{TiO}_2\text{:C}$ sinterizadas a 550°C (b) imagen por FE-SEM del aglomerado de partículas que forman la estructura de la cinta de $\text{TiO}_2\text{:C}$ semienrollada.	82
4.2	(a) patrones de XRD de los electrodos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$; (b) fotocorriente determinada a 0 V vs Ag/AgCl de los electrodos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$.	83
4.3	(a) Respuesta espectral de los electrodos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$ llevada a cabo en 0.1 M de Na_2SO_4 ; (b) %IPCE para los electrodos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$.	84
4.4	Gráficos de Nyquist obtenidos en 0.1 M de Na_2SO_2 aplicando un potencial de 0 a 0.4 V vs Ag/AgCl para los electrodos (a) TiO_2 compacto (b) $\text{TiO}_2\text{:C}$.	85
4.5	Gráficos de (a) Resistencia a los procesos de recombinación y (b) Capacitancia química de los electrodos analizados.	86
4.6	Tiempos de vida media para los electrones, calculados a partir de EIS a diferentes voltajes.	87
5.1	mágenes por FE-SEM de los electrodos: (a) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$ y (b) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{ZnO}/\text{PbS}/\text{ZnS}$.	90
5.2	Respuesta espectral de los electrodos sensibilizados con (a) Bi_2S_3 y (b) PbS.	92
5.3	Porcentaje de la eficiencia conversión de luz a corriente (IPCE) de los electrodos sensibilizados con (a) Bi_2S_3 y (b) PbS.	93
5.4	Gráficos de Tauc generados a partir de la respuesta espectral para la extrapolación de la brecha de energía de los electrodos sensibilizados con (a) Bi_2S_3 y (b) PbS.	94
5.4	Curvas J-V en iluminación de las celdas solares sensibilizadas con (a) Bi_2S_3 y (b) PbS.	96

Nomenclatura

Ag/AgCl	Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata ($E_{\text{redox}} = 234$ mV vs HNE).
AZO	Óxido de zinc dopado con aluminio.
C_{μ}	Capacitancia química.
CB	Banda de conducción.
CBD	Depósito por baño químico.
DSSC	Celda solar sensibilizada con tinte.
EDS	Espectroscopia de dispersión de electrones.
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético.
E_{Fn}	Nivel de Fermi de electrones.
E_{Fn0}	Nivel de Fermi de electrones en obscuridad.
E_{Fp}	Nivel de Fermi de huecos.
E_{Fp0}	Nivel de Fermi de huecos en obscuridad.
E_g	Brecha de energía.
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica.
EQE	Eficiencia cuántica externa.
E_{redox}	Potencial de oxidación-reducción.
FE-SEM	Microscopio de barrido de electrones por emisión de campo.
FF	Factor de llenado.
FTO	Óxido de estaño dopado con fluor.
HNE	Electrodo normal de hidrogeno (-4.45 eV).
IPCE	Eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente.
I_{sc}	Corriente de corto circuito.
ITO	Óxido de indio dopado con estaño.
J_{max}	Densidad de corriente asociada al punto de máxima potencia.
J_{ph}	Densidad de corriente fotogenerada.
k_B	Constante de Boltzmann (8.6173324×10^{-5} eV K^{-1}).
N-3	cis-Bis(isotiocianato) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato de

	rutenio(II).
N-719	Di-tetrabutilamonio cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) de rutenio(II).
pH	Potencial de hidrogeno.
q	Carga elemental del electrón ($1.602176565 \times 10^{-19}$ C).
QD	Punto cuántico.
QD-SSC	Celda solar sensibilizada con puntos cuánticos.
NTC	Nanotubo de carbono.
NTC/TiO ₂	Estructura núcleo/coraza de nanotubo de carbono/óxido de titanio.
R _{rec}	Resistencia asociada a los procesos de recombinación.
SCE	Electrodo estándar de calomel ($E_{\text{redox}} = 242$ mV vs HNE).
SEM	Microscopio de barrido de electrones.
SILAR	Depósito por adsorción-reacción en capas sucesivas de iones.
SSSC	Celda solar sensibilizada con semiconductores.
T	Temperatura.
TAA	Tioacetoamida.
TEA	Trietanolamina.
TiO ₂ :C	Óxido de titanio dopado con carbono.
TS	Tiosulfato.
TU	Tiourea.
UV-Vis	Espectroscopía de longitud UV a visible.
V _{max}	Voltaje asociado con el punto de máxima potencia.
V _{OC}	Voltaje a circuito abierto.
XRD	Difracción de rayos X.
Z-903	cis-Bis(isotiocianato)(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)(4,4'-dinonil-2'-bipiridil) de rutenio(II).
λ	Longitud de onda.
η	Eficiencia.
τ_0	Tiempo de vida del electrón.
τ_n	Tiempo de vida promedio del electrón.

Resumen

Se presenta la funcionalización de películas de nanotubos de carbono (NTC) multipared con TiO_2 y su posterior sensibilización con semiconductores de calcogenuros de metales a fin de obtener un fotoánodo para aplicación una celda solar sensibilizada con semiconductores (SSSC).

Se depositaron matrices porosas de NTC- TiO_2 sobre sustratos de acero inoxidable 304, con la hipótesis de que la estructura núcleo/coraza (NTC/ TiO_2) proveería un mejor transporte a los electrones generados/inyectados en la matriz de TiO_2 . Para evaluar la influencia de la temperatura en la arquitectura de las matrices, las películas de NTC funcionalizadas con TiO_2 se trataron térmicamente a 400 y 550°C. Se obtiene a 400°C la matriz núcleo/coraza, mientras que a 550°C el resultado fue una matriz altamente porosa de cintas de TiO_2 dopadas con carbono ($\text{TiO}_2\text{:C}$). La sensibilización de ambas matrices con Bi_2S_3 mediante depósito por baño químico, mostró que la porosidad de ambas matrices se vio afectada por la cantidad de sensibilizador precipitado. Las matrices núcleo/coraza sensibilizadas durante 3 y 6 h mostraron un comportamiento altamente capacitivo atribuido a la gran cantidad de carbono presente en el núcleo de la estructura, mientras que las matrices basadas en cintas de $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas con Bi_2S_3 mostraron un mejor desempeño electroquímico debido a su menor tendencia a la acumulación de carga. El incremento en área de la matriz $\text{TiO}_2\text{:C}$ no se ve reflejada en un incremento proporcional de la fotocorriente, por lo que se sugiere la presencia de óxidos barrera que dificultan la colección de electrones.

Para evitar la interferencia de esos óxidos barrera, se fabricaron matrices altamente porosas de $\text{TiO}_2\text{:C}$ sobre FTO. La caracterización estructural mostró un incremento en el área superficial del electrodo de 20x, lo que implicó el aumento de la fotocorriente generada. El análisis de impedancia electroquímica reflejó que el dopado con carbono torna la matriz $\text{TiO}_2\text{:C}$ ligeramente más intrínseca

comparada con una película compacta de TiO_2 . Los tiempos de vida media del electrón determinados para ambos materiales son similares, de 3-4 s. Finalmente se procedió a la elaboración de un fotoánodo para una celda solar sensibilizada con semiconductores. Para tal fin, las matrices de TiO_2 :C fueron sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS. Se aplicaron diferentes capas bloqueadoras a la recombinación en las interfases del material y se estudió el efecto que tiene cada una de ellas en el desempeño de las celdas solares sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS. Las celdas sensibilizadas con PbS mostraron mejor desempeño que su contraparte sensibilizada con Bi_2S_3 , aunque su eficiencia es todavía baja, 0.3%.

Summary

The Functionalization of multiwall carbon nanotube (CNT) films with TiO_2 and their subsequent sensitization with transition metal chalcogenides in order to obtain a photoanode for a semiconductor sensitized solar cell is presented.

Porous matrices of CNT- TiO_2 were deposited on 304 stainless steel substrates with the hypothesis that the core/shell structure (CNT/ TiO_2) will provide a better transport of the electrons generated/injected into the TiO_2 matrix. To evaluate the influence of temperature in the matrix architecture, CNT films were functionalized with TiO_2 and thermally treated at 400 and 550°C. The expected core/shell matrix was obtained at 400°C, while at 550°C the result was a highly porous matrix based in carbon doped TiO_2 ribbons ($\text{TiO}_2\text{:C}$). The sensitization of both matrices with Bi_2S_3 by chemical bath deposition showed that the porosity was reduced by the amount of sensitizer precipitated on the matrix. The core/shell arrays sensitized for 3 and 6 h showed a highly capacitive behavior attributed to the large amount of carbon present in the core of the structure, while the $\text{TiO}_2\text{:C}$ matrices sensitized with Bi_2S_3 shows a better electrochemical performance due to its reduced tendency to the charge accumulation. The increment in area of $\text{TiO}_2\text{:C}$ matrix is not reflected in a proportional increase of the photocurrent; the presence of non conductive oxides that act as collection barrier is suggested.

To avoid the interference of barrier oxides highly porous $\text{TiO}_2\text{:C}$ matrices were deposited onto FTO. Structural characterization showed the increase in the electrode surface area by 20 times, which was reflected in a proportional increase of the generated photocurrent. Electrochemical impedance analysis suggests that the carbon doping results in a $\text{TiO}_2\text{:C}$ matrix more intrinsic than it does with a compact TiO_2 thin film. The average electron lifetime of both materials are similar, of 3-4 s. Finally, the highly porous matrices were sensitized with Bi_2S_3 and PbS. Different blocking layers were applied at the interfaces of the material, and their effect on the performance of semiconductor sensitized solar cell was evaluated.

The cells sensitized with PbS showed a better performance than its counterpart sensitized with Bi₂S₃, but its efficiency is still low, 0.3%.

Introducción

Antecedentes

La búsqueda de cómo aprovechar de manera más eficiente las fuentes alternativas de energía, es un tópico que genera interés en numerosos grupos de investigación alrededor del mundo. Producir dispositivos que sean de bajo costo, de manufactura sencilla y alta eficiencia, son las principales metas en estos días. Una de estas fuentes es la generación de electricidad a través de la estimulación de materiales semiconductores usando la energía solar. En 1839 Alexandre Edmond Becquerel^[1] observó por primera vez el efecto fotovoltaico mientras iluminaba un electrodo de plata inmerso en un electrolito de Iodo/Ioduro. Jenny Nelson en el libro *The physics of solar cells*, comenta que Charles Fritts en 1883, construyó el primer dispositivo fotovoltaico recubriendo selenio con una capa delgada de oro y obteniendo una eficiencia de conversión de luz a electricidad (η) aproximada de 1%.^[2] Cuatro años después, J. Moser midió un incremento significativo del fotovoltaje al agregar un tinte de eritrosina a un electrolito, siendo este, el primer reporte sobre el efecto fotovoltaico promovido por un sensibilizador.^[3] La primera celda fotovoltaica fue patentada en 1945 por Russel Ohl (Patente EEUU 2,402,662 “dispositivo sensible a la luz”). Sin embargo no fue hasta 1954 cuando en los laboratorios Bell, Pearson, Chapin y Fuller, crearon la primera celda fotovoltaica de unión *p-n* comercialmente viable con una η de 6%.^[4] A partir de entonces, los avances realizados en la tecnología solar-fotovoltaica han permitido que sea más accesible al mercado de energía global. Actualmente los dispositivos más eficientes alcanzan η de 43% de fotoconversión.^[5] Este tipo de dispositivos combinan diversas capas semiconductoras en una sola celda (tandem), y además debe funcionar bajo la concentración de la luz solar para alcanzar altas eficiencias.

En 1991, Grätzel introdujo el concepto de celdas solares de bajo costo y alta eficiencia basadas en óxidos semiconductores de brecha de energía amplia. Las

celdas solares de TiO_2 mesoporoso sensibilizadas con tintes inorgánicos basados en rutenio demostraron tener una eficiencia de 7.9%.^[6] A partir de entonces se han realizado numerosos esfuerzos para el desarrollo y caracterización de diferentes tintes para aplicación en celdas solares sensibilizadas (DSSC). A pesar de las ventajas intrínsecas de este tipo de celdas, se debe tener en consideración que los tintes sensibilizadores basados en rutenio (Dyesol[®]) con mayor eficiencia (N-3, N-719 y Z-907) y el platino empleado como catalizador en el cátodo tienen un precio elevado en el mercado. Otra desventaja que tiene este tipo de celda es el electrolito, el cual contiene solventes orgánicos volátiles que presentan riesgo al ambiente y la salud humana, por lo que la celda debe ser perfectamente sellada. Basadas en la arquitectura de las DSSC, los puntos cuánticos de semiconductores (quantum dots, QD) se están empleando como reemplazo de los tintes debido a sus excelentes propiedades opto-electrónicas^[7,8] y bajo costo de los precursores. Los QD son partículas nanométricas, cuyas propiedades físicas y químicas son dependientes de su tamaño. Las características más notables de los QD incluyen la posibilidad de variar la brecha de energía (E_g), espectro de emisión estrecho, buena fotoestabilidad, espectro de excitación amplio, alto coeficiente de extinción, y generación de multi-excitón.^[9-12] Debido a estas características, ha sido posible fabricar celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QD-SSC) que alcanzan eficiencias mayores al 7%.^[13] Los QD que más se han utilizado en este tipo de dispositivos incluyen los calcogenuros de cadmio y plomo.^[14-16] La tendencia que está surgiendo en años recientes es la aplicación de QD “ambientalmente amigables” en celdas sensibilizadas que utilicen calcogenuros de metales^[17-21] y precursores^[22] menos agresivos con el ecosistema. El sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) es un material no tóxico, de bajo costo y abundante en México, que tiene E_g directa de 1.3 a 1.7 eV, coeficiente de absorción óptica (α) en el orden de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible, razonable eficiencia de conversión y buena estabilidad.^[23-26]

Con la finalidad de mejorar las propiedades de transporte de los portadores de carga inyectados/fotogenerados en la película de TiO_2 , es necesario desarrollar

arquitecturas mesoporosas novedosas, que favorezcan el direccionamiento de carga y proporcionen estabilidad estructural al fotoánodo.^[9, 27-29] Los nanotubos de carbono (NTC) han sido aplicados tanto en el ánodo y cátodo de las celdas solares sensibilizadas con tinte. En el ánodo, tienen la función de incrementar el área superficial y mejorar la colección de carga,^[30-32] mientras que en el cátodo (contra electrodo), como catalizador para la regeneración del electrolito (reducción de la especie oxidada).^[33-36] Este trabajo de investigación está enfocado en el desarrollo de matrices basadas en la integración de películas de nanotubos de carbono multipared y TiO_2 sintetizadas por métodos de bajo costo y su posterior sensibilización con materiales semiconductores con la finalidad de fabricar una celda solar sensibilizada con semiconductores de calcogenuros de metales.

Objetivos y Metas

Objetivo General

Construcción de celdas solares sensibilizadas con semiconductores calcogenuros de metales, basadas en nanotubos de carbono funcionalizados con TiO_2

Objetivos Específicos

- Sintetizar matrices novedosas basadas en NTC- TiO_2 y evaluar su desempeño en aplicaciones fotovoltaicas.
- Sensibilizar matrices altamente porosas de TiO_2 dopado con carbono, con semiconductores de calcogenuros de metales.
- Caracterizar estructural y (foto) electroquímicamente los materiales sintetizados a fin de aplicarlos como fotoánodo en una celda solar sensibilizada con semiconductores (SSSC).

- Estudiar el desempeño de diferentes arquitecturas de matrices de NTC-TiO₂.
- Elucidar los mecanismos determinantes y limitantes del desempeño de la celda solar sensibilizada con semiconductores.

Metas

- Obtención de nuevos materiales de bajo costo para aplicaciones fotovoltaicas y fotoelectroquímicas con perspectivas de alta eficiencia.
- Una opción de bajo costo a la celda solar sensibilizada con tinte (celda Grätzel).

Estructura de la tesis

Capítulo 1: Marco Teórico.

Se presenta una revisión de los conceptos fundamentales referentes a las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos. Se describe a detalle cada una de las partes de la celda, los diferentes materiales y las interacciones que existen entre las interfases que conforman el dispositivo. Se presentan además los parámetros de desempeño, en conjunto con las características que deben ser medidas en este tipo de dispositivos.

Capítulo 2: Metodología experimental.

Se describen los procedimientos que se llevaron a cabo para la síntesis de los materiales que conforman el fotoánodo de la celda solar sensibilizada con semiconductores. Se especifican de los reactivos, equipos y técnicas de síntesis empleadas.

Capítulo 3: Caracterización estructural y fotoelectroquímica de matrices de NTC-TiO₂ sensibilizadas con Bi₂S₃.

Se discuten los resultados obtenidos de la caracterización estructural y fotoelectroquímica de las matrices sintetizadas; se analiza el efecto de la temperatura de sinterización en la arquitectura de la matriz, la interacción de la matriz de TiO₂ con el sustrato; y la correlación del efecto de la duración del depósito de Bi₂S₃ con el desempeño fotoelectroquímico del fotoánodo.

Capítulo 4. Determinación de tiempos de vida media de portadores en fotoelectrodos basados en cintas de TiO₂

Se presenta la caracterización fotoelectroquímica y la determinación de los tiempos de vida media (τ_n) de portadores en electrodos de TiO₂ dopado con carbono, depositados sobre óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Se hace además un estudio de la porosidad de la matriz y se correlaciona el área superficial con el incremento en la fotocorriente obtenida.

Capítulo 5 Celdas solares basadas en electrodos altamente porosos de TiO₂:C sensibilizadas con Bi₂S₃ y PbS

Se analizan los resultados obtenidos de la caracterización de celdas solares sensibilizadas con semiconductores, basadas en matrices de TiO₂ dopado con carbono sensibilizado con Bi₂S₃ y PbS. Se discute el efecto de las diferentes capas bloqueadoras y barreras de recombinación que se aplicaron al fotoánodo con la finalidad de mejorar su desempeño.

Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones.

Se presentan las conclusiones obtenidas a partir de la realización de este trabajo de investigación y se plantean recomendaciones para el trabajo a futuro y las perspectivas de los materiales obtenidos en otras aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía.

Referencias

- [1] Becquerel A.E. (1839) Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes Rendus 9: 561-567
- [2] Nelson J. (2003) The physics of solar Cells. London, UK. Imperial College Press, pp. 1-16
- [3] Moser J.M. (1887) Dye sensitization of Becquerel's photo-electrochemical cell. *Chemie* 8: 373
- [4] Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.L. (1954) A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.* 25: 676-677.
- [5] Green M.A., Ho-Baillie A. (2010) Forty three per cent composite split-spectrum concentrator solar cell efficiency. *Prog. Photovoltaics* 18: 42-47
- [6] O'Regan B., Grätzel M. (1991) A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353: 737-740
- [7] Vogel R., Pohl K., Weller H. (1990) Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS. *Chem. Phys. Lett.* 174: 241-246
- [8] Vogel R., Hoyer P., Weller H. (1994) Quantum sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃ and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors. *J. Phys. Chem.* 98: 3183-3188
- [9] Kamat P.V. (2010) Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. *J. Phys. Chem. C* 112: 18737-18753

- [10] Ruhle S., Shalom M., Zaban A. (2010) Quantum dot-sensitized solar cells. *ChemPhysChem*. 11: 2290-2304
- [11] Yu W., Qu L.H., Guo W.Z., Peng X.G. (2003) Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 15: 2854-2860
- [12] Gonzalez-Pedro V., Xu X., Mora-Seró I., Bisquert J. (2010) Modeling high-efficiency quantum dot sensitized solar cells. *ACS Nano* 4: 5783-5790
- [13] Im J-H., Lee Ch-R., Lee J-W., Park S-W., Park N-G. (2011) 6.5% efficiency perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* 3: 4088-4093
- [14] Lee H.J., Yum J-H., Leventis H.C., Zakeeruddin S.M., Haque S.A., Chen P., Seok S.I., Grätzel M., Nazeeruddin Md.k. (2008) CdSe quantum dot-sensitized solar cells exceeding efficiency 1% at full-sun intensity. *J. Phys. Chem.* 112: 11600-11608
- [15] Yu X-Y., Lei B-X., Kuang D-B., Su Ch-Y. (2011) Highly efficient CdTe/CdS quantum dot sensitized solar cells fabricated by a one-step linker assisted chemical bath deposition. *Chem. Sci.* 2: 1396- 1400
- [16] Ju T., Graham R.L., Zhai G., Rodriguez Y.W., Breeze A.J., Yang L., Alers G.B., Carter S.A. (2010) High efficiency mesoporous titanium oxide PbS quantum dot solar cells at low temperature. *Appl. Phys. Lett.* 97: 043106-3
- [17] Tubtimtae A., Lee M-W., Wang G-J. (2011) Ag₂Se quantum-dot sensitized solar cells for full solar spectrum light harvesting. *J. Power Sources* 196: 6603-6608
- [18] Lin M-Ch., Lee M-W. (2011) Cu_{2-x}S quantum dot-sensitized solar cells. *Electrochem. Comm.* 13: 1376-1378
- [19] Tsukigase H., Suzuki Y., Berger M-H., Sagawa T., Yoshikawa S. (2011) Synthesis of SnS nanoparticles by SILAR method for quantum dot-sensitized solar cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11: 1914-1922
- [20] Im. S.H., Kim H-J., Rhee J.h., Lim Ch-S., Seok S.I. (2011) Performance improvement of Sb₂S₃-sensitized solar cell by introducing hole buffer layer in cobalt complex electrolyte. *Energy Environ. Sci.* 4: 2799-2802

- [21] Chen Ch., Xie Y., Ali G., Yoo S.H., Cho S.O. (2011) Improved conversion efficiency of Ag_2S quantum dot-sensitized solar cells based on TiO_2 nanotubes with ZnO recombination barrier layer. *Nanoscale Res. Lett.* 6: 462-470
- [22] Chang Y-Y., Su L-F., Li C-H., Chang C-C., Lo J-M. (2012) Efficient green quantum dot-sensitized solar cells based on $\text{Cu}_2\text{S-CuInS}_2\text{-ZnSe}$ architecture. *Chem. Comm.* 48: 4848-4850
- [23] Mane R.S., Sankapal B.R., Lokhande C.D. (1999) Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline Bi_2S_3 thin films. *Mater. Chem. Phys.* 60: 196-203.
- [24] Peter L.M., Wajayantha K.G.U., Riley D.J., Waggett J.P. (2003) Band Edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2 . *J. Phys. Chem. B* 107: 8378-8381
- [25] Pejova B. (2008) Analysis of the shape of spectral dependence of absorption coefficient of stationary photoconductivity spectral response in nanocrystalline bismuth (III) sulfide thin films. *Mater. Res. Bull.* 43: 2887-2903
- [26] Chen P., Gu L., Cao X. (2010) From single ZnO multipods to heterostructured ZnO/ZnS, ZnO/ZnSe, ZnO/ Bi_2S_3 and ZnO/ Cu_2S multipods: controlled synthesis and tunable optical and photoelectrochemical properties. *Cryst.EngComm.* 12: 3950-3958.
- [27] Brown P., Takechi K., Kamat P.V. (2008) Single walled carbon nanotube scaffolds for dye sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.* 112: 4776-4782
- [28] Chen J., Zhao D.W., Lei W., zhang Y., Cole M.T., Chu D.P., Wang B.P., Cui Y.P., Sun X.W., Milne W.I. (2010) A quantum dot sensitized solar cell based on vertically aligned carbon nanotube templated ZnO arrays. *Electrochem. Comm* 12: 1432-1435
- [29] Chang H., Kao M-J., Huang K-D., Hsieh T-J., Chien S-H. (2010) Application of TiO_2 nanoparticles coated multiwall carbon nanotubes to dye sensitized solar cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10: 7671-7675
- [30] Kim S.L., Jang S-R., Vittal R., Lee J., Kim K-J. (2006) Rutile TiO_2 – modified multiwall carbon nanotubes in TiO_2 film electrodes for dye sensitized solar cells. *J. Appl. Electrochem.* 36: 1933-1939

- [31] Lee T.Y., Alegaonkar P.S., Yoo J-B. (2007) Fabrication of dye sensitized solar cells using TiO₂ coated carbon nanotubes. *Thin Solid Films* 515: 5131-5135
- [32] Lee W., Lee J., Min S.K., Park T., Yi W., Han S-H. (2009) Effect of single-walled carbon nanotube in PbS/TiO₂ quantum dots-sensitized solar cells. *Mater. Sci. Eng. B* 156: 48-51
- [33] Hwang S., Moon J., Lee S., Kim D-H., Lee D., Choi W., Jeon M. (2007) Carbon nanotubes as counter electrode for dye sensitized solar cells. *Electronic Lett.* 43: 25-26
- [34] Ramasamy E., Lee W.J., Lee D.Y., Song J.S. (2008) Spray coated multiwall carbon nanotubes counter electrode for tri-iodide (I₃⁻) reduction in dye sensitized solar cells. *Electrochem. Comm.* 10: 1087-1089
- [35] Calogero G., Bonaccorso F., Marago O.M., Gucciardi P.G., Di Marco G. (2010) Single wall carbon nanotubes deposited on stainless steel sheet substrates as novel counter electrode for ruthenium polypyridine based dye sensitized solar cells. *Dalton Trans.* 39: 2903-2909
- [36] Nam J.G., Park Y.J., Kim B.S., Lee J.S. (2010) Enhancement of the efficiency of dye sensitized solar cells by utilizing carbon nanotube counter electrode. *Scripta Materialia* 62: 148-150

Capítulo 1

Marco Teórico

En este capítulo se presenta una revisión de los conceptos fundamentales referentes a las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos. Se describe a detalle cada una de las partes de la celda, los diferentes materiales y las interacciones que existen entre las interfases que conforman el dispositivo. Se presentan además los parámetros de desempeño, en conjunto con las características que deben ser medidas en los dispositivos elaborados desarrollo de esta tesis.

1.1 Celdas solares sensibilizadas con semiconductores: estructura y mecanismo de funcionamiento

Comúnmente las celdas fotoelectroquímicas consisten de un electrodo de trabajo y un contra-eléctrodo separados por una fina capa de electrolito. Las celdas sensibilizadas son un tipo de celdas fotoelectroquímicas donde el electrodo de trabajo o fotoánodo consiste en una película mesoporosa basada en un semiconductor de E_g amplia, generalmente un óxido, depositado sobre un sustrato conductor. El TiO_2 es el semiconductor que más ampliamente se ha utilizado en estos dispositivos, aunque también se ha explorado el uso de otros óxidos como ZnO , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 y SnO_2 .^[1,2] Una capa sensibilizadora muy delgada cubre prácticamente toda la superficie de esta matriz y tiene la función de activarse con la luz y transferir electrones hacia el óxido semiconductor. La superficie sensibilizada se encuentra a su vez en contacto con un par redox (electrolito) y éste con contra-electrodo, el cual debe estar constituido de un material que presente alta actividad catalítica en el proceso de reducción de las especies en el electrolito.

En particular, el principio de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos se basa en la excitación de nanopartículas de semiconductores de calcogenuros de metales mediante una energía lumínica mayor a la de su E_g y ocurre la formación de los pares electrón/hueco al interior de la partícula (1). Los electrones se inyectan desde la banda de conducción o estado excitado del QD hacia la banda de conducción (CB) del óxido de titanio (2), y percola a través del óxido semiconductor mesoporoso alcanzando finalmente el colector (sustrato conductor). Desde ahí viaja por una carga externa (3) y completa el circuito reingresando a través del contra electrodo. La potencia observada es evidencia de la conversión de energía solar a energía eléctrica y comprende el fotovoltaje y fotocorriente generados. El máximo fotovoltaje corresponde a la diferencia de potencial entre el cuasi-nivel de Fermi de los electrones en el fotoánodo y el potencial redox en el electrolito.^[3] El hueco generado en el QD reacciona con la especie reducida del par redox presente en el electrolito, convirtiéndose en una especie oxidada que difunde hacia el contra-electrodo para reducirse nuevamente y regenerando el electrolito (4). De esta manera se completa un ciclo de fotogeneración y colección de portadores de carga, que idealmente se espera se repita indefinidamente. En la Figura 1.1 se presenta un esquema donde se pueden visualizar todos los fenómenos anteriormente relatados.

La forma de iluminar el dispositivo tiene influencia en la respuesta espectral y desempeño de la celda.^[4] Tradicionalmente la iluminación se realiza desde el fotoánodo, donde la película mesoporosa de TiO_2 interactúa inicialmente con la radiación solar. Sin embargo cuando el fotoánodo es depositado sobre un sustrato no-transparente es necesario iluminar desde el lado del cátodo. En las celdas solares sensibilizadas con tinte y semiconductores actuales, la iluminación por la parte del cátodo no es óptima debido a que el Pt del contra-electrodo refleja la luz, mientras que los electrolitos absorben fotones a longitudes de onda en la región visible (400-600 nm).^[5,6]

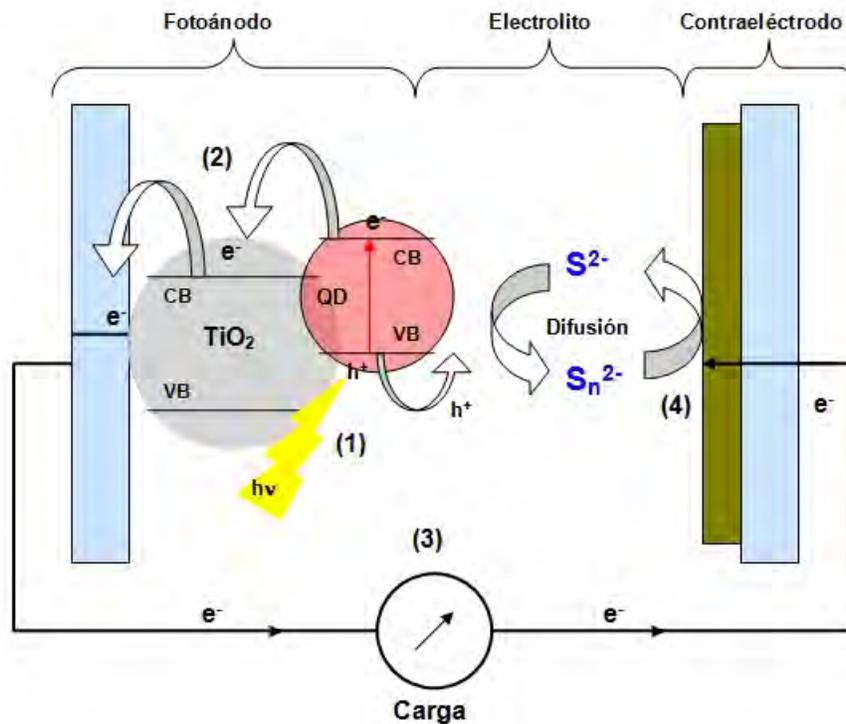


Figura 1.1. Esquema idealizado del funcionamiento de una celda solar sensibilizada con puntos cuánticos, (1) generación del par electrón/hueco, (2) inyección de electrones a la banda de conducción del TiO_2 , (3) carga externa en corto circuito, (4) regeneración del electrolito en el contraelectrodo.

1.2 Matrices para celdas solares sensibilizadas

1.2.1 Películas mesoporosas de TiO_2

Uno de los principales problemas de las celdas fotoelectroquímicas convencionales, es que los electrodos de trabajo, están constituidos por materiales con muy poca área superficial y que además sufren corrosión cuando son irradiados (Películas compactas de CdS ó Bi_2S_3). Los óxidos semiconductores, especialmente el TiO_2 , tienen buena estabilidad química bajo irradiación con luz visible y se pueden preparar de forma muy sencilla con alta área superficial. Una solución coloidal o pasta de TiO_2 se deposita sobre un sustrato conductor transparente (FTO, ITO, AZO) mediante las técnicas de serigrafía o Dr-Blade,

posteriormente es sinterizado entre 450 y 500°C produciendo una película delgada de 10 μm de espesor. Esta película está compuesta por nanopartículas de TiO_2 con un diámetro aproximado de 10 a 30 nm lo que le confiere una estructura mesoporosa y en consecuencia elevada área superficial.

Para las celdas solares sensibilizadas con tintes o semiconductores, el uso de la fase anatasa del TiO_2 ha demostrado tener mejor desempeño que la fase rutilo. Aunque no hay una explicación concreta, se cree que esto se debe a la estructura y la composición química de la superficie de TiO_2 . Los planos de orientación preferencial para anatasa son el (101) seguidos de (100) y (001)^[7] mientras que para rutilo la orientación preferencial es el plano (100).^[7] La espectroscopia de UV-Vis muestra una E_g indirecta de 3.2 eV para anatasa, comparado con 3.0 eV para rutilo. Esta diferencia se atribuye a un desplazamiento negativo de la banda de conducción de la anatasa de 0.2 eV. En la escala absoluta respecto al nivel de vacío a $E = 0$, la posición de la banda de conducción de la anatasa se encuentra en -4.4 eV.^[7] Los enlaces en el óxido de titanio son parcialmente covalentes y parcialmente iónicos. El TiO_2 con relación estequiométrica es aislante. Sin embargo, la mayoría de las rutas de síntesis introducen una cantidad significativa de estados trampa debidos a vacancias de oxígeno. Las vacancias de oxígeno causan además la formación del estado Ti^{3+} que proveen sitios que se comportan como donadores de electrones, confiriendo al material conductividad tipo n.

El potencial de banda plana de TiO_2 en soluciones acuosas depende fuertemente del nivel de dopado del TiO_2 , pero también de factores externos como el pH. Debido a que la superficie del TiO_2 es polar y, por lo tanto, hidrofílica, en contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 con diferentes grados de reactividad en función de su localización. Asumiendo una dependencia de pH de tipo Nernst, se espera un cambio de 59 mV/pH,^[8] sin embargo el cambio en el potencial puede ser mayor o menor dependiendo de la densidad de trampas y la morfología del electrodo.

Para producir las diferentes morfologías de nanomateriales basados en TiO_2 con aplicación en celdas solares sensibilizadas, existen varias técnicas como: sol-gel, microemulsión, precipitación, métodos hidrotérmicos y solvotérmicos, además de rocío pirolítico.^[9-14] Nanoesferas, nanorodillos, nanoalambres y nanotubos (Figura 1.2) son las estructuras más comunes que proveen grandes áreas superficiales para el depósito de los sensibilizadores. Los rodillos y alambres usualmente tienen mayor movilidad de electrones debido a su naturaleza cristalina, sin embargo, su área microscópica superficial es menor, comparada con los tubos y las esferas.^[15] En las estructuras con mayor área superficial la conductividad eléctrica se ve afectada debido a la mayor cantidad de defectos y fronteras de grano, lo que hace necesario la adición de materiales que mejoren las propiedades de transporte en a través de la película de TiO_2 como nanotubos de carbono ó grafeno.

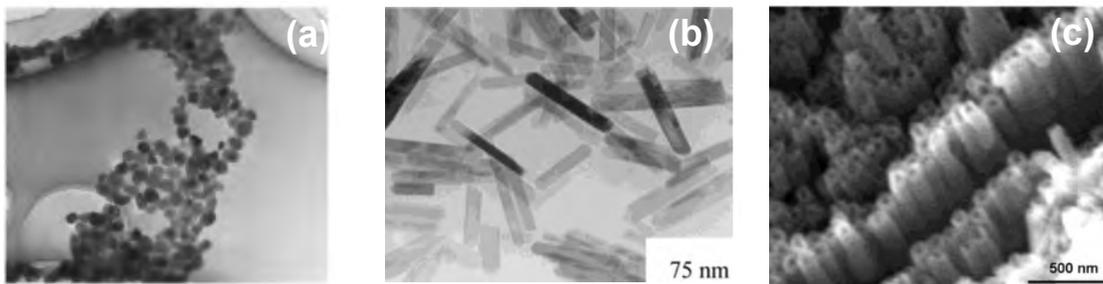


Figura 1.2. Diferentes morfologías de TiO_2 ; (a) nanoesferas, (b) nanorodillos, (c) nanotubos.^[9-13]

1.2.2. Incorporación de nanotubos de carbono a la matriz mesoporosa de TiO_2

Desde el inicio en la investigación en las celdas solares sensibilizadas con tinte, se observó que la colección y transporte de los portadores de carga fotogenerados estaba limitada por la gran cantidad de trampas y/o sitios de recombinación del TiO_2 presente en el fotoánodo. Para remediar esta situación se sugirió la incorporación de nanotubos de carbono a la matriz mesoporosa de TiO_2 con la finalidad de mejorar la separación de cargas y el transporte de portadores hacia el colector.^[16] Se estudió la incorporación de nanotubos de carbono unipared (SWCNT) y multipared (MWCNT) a las matrices de TiO_2 usando diferentes

técnicas como: sol-gel, depósito electroforético y como agregado en una dispersión coloidal de TiO_2 (degrada P25).^[16-18] Se encontró que existe una relación óptima de NTC- TiO_2 de 0.1%wt, con la cual se observa una mejora en la separación de cargas y el incremento de la eficiencia de conversión con un factor de 2.^[16] Se argumenta que el incremento en la corriente de corto circuito se debe a la mejora en la separación de cargas y del transporte hacia el colector de los portadores fotogenerados, obteniendo en consecuencia mayores tiempos de vida para el electrón.^[19] Se demuestra también que existe un desplazamiento del potencial de banda plana de -100 mV vs SCE (electrodo de calomel) para las matrices que contienen nanotubos en su estructura, así como el desplazamiento del cuasi-nivel de Fermi 100 mV para esas mismas muestras.^[16] La adición de SWCNT a celdas sensibilizadas con puntos cuánticos (PbS) estudiada por Lee y col. en 2009,^[20] reporta un incremento en la corriente de corto circuito bajo iluminación, la disminución de las corrientes en oscuridad, tiempos de vida del electrón mayores comparados con electrodos sin NTC, y un incremento en η debido a una mejora en la colección de portadores y la reducción de los procesos de recombinación.

1.2.3 Dopado de TiO_2

El aprovechar una mayor parte del espectro electromagnético es otro de los objetivos que se busca en la síntesis de nanomateriales basados en TiO_2 . Para éste fin se ha propuesto la implantación de un ion-metálico en la estructura cristalina del óxido de titanio^[21] y el dopado con iones no-metálicos (C, N, S, B, F).^[22] La fotoactividad en luz visible del TiO_2 dopado con un metal se explica por un nuevo nivel de energía producido en la brecha de energía del TiO_2 debida a la dispersión de nanopartículas metálicas en la matriz del óxido. El electrón puede ser excitado desde el estado “defecto” hacia la banda de conducción del TiO_2 . Un beneficio adicional del dopado con metales de transición es mejorar el confinamiento de electrones inhibiendo la recombinación de los pares electrón-hueco durante la irradiación, mejorando la fotoactividad de los materiales.^[23] Para

el dopado con no-metales existen 3 opiniones sobre el mecanismo de modificación: (i) estrechamiento de la banda de conducción,^[24] (ii) nuevo nivel de energía debido a las impurezas,^[24] (iii) vacancias de oxígeno.^[25] Experimentalmente se observa que el óxido de titanio dopado con carbono, incrementa la respuesta en el espectro visible conforme aumenta la cantidad de carbono presente en la estructura. Un 0.03% en peso de carbono presente en el TiO₂ incrementa la densidad de donadores de 3.2×10^{17} a $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, reduce la E_g del material apenas perceptiblemente (0.2 eV) e incrementa la fotorespuesta del material hasta 16 veces en la región UV.^[26] Un 5% en peso de carbono presente en la estructura no remunera en cambios mas significativos a los anteriormente descritos, con excepción de que la E_g se ve reducida hasta 2.35 eV, lo que concuerda con cálculos teóricos.^[27]

1.2.4 Barreras de recombinación en la matriz mesoporosa de TiO₂

La recombinación de cargas es un proceso común en las celdas solares sensibilizadas; y este tiene lugar principalmente en las interfases FTO/TiO₂ y TiO₂/sensibilizador. En la interfase FTO/TiO₂ la recombinación de cargas ocurre ocasionado por el contacto físico entre la superficie del FTO y el electrolito, debido a que la estructura mesoporosa del TiO₂ permite que el electrolito percole y ocurra la transferencia de carga entre los electrones inyectados hacia el FTO y la especie oxidada del par redox en el electrolito.^[28] La aplicación de una película delgada compacta de TiO₂ (150 nm)^[29] sobre el FTO previa a la aplicación de la capa mesoporosa, previene la reacción de transferencia inversa de electrones, debido al bloqueo del contacto directo entre el electrolito y el sustrato conductor. Este efecto se ve reflejado en un incremento en la I_{SC} y η de la celda.^[30]

En la interfase TiO₂/sensibilizador, la recombinación de los electrones fotoinyectados al TiO₂ y el sensibilizador oxidado es el principal problema. Se cree que la tasa de recombinación es muy alta en la interfase electrodo/electrolito debido a la ausencia de una barrera de energía.^[31] La adición de una capa

delgada de ZnO a la superficie de la película mesoporosa de TiO₂ incrementa la eficiencia del electrodo debido a la formación de una barrera a la recombinación entre el TiO₂ y el sensibilizador (Figura 1.3),^[32] mejorando además la colección de carga.^[33] Como beneficio de aplicar esta barrera energética al TiO₂ en celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos, se obtiene un mejor desempeño en la celda, promoviendo el incremento de la conversión debido al aumento de la corriente en corto circuito bajo iluminación y la reducción de las corrientes en oscuridad.^[32] Al aplicar esta misma capa a celdas solares sensibilizadas con tinte, se observa un incremento en el V_{OC}, mientras que la I_{SC} disminuye conforme se incrementa el espesor de la capa de ZnO.^[31]

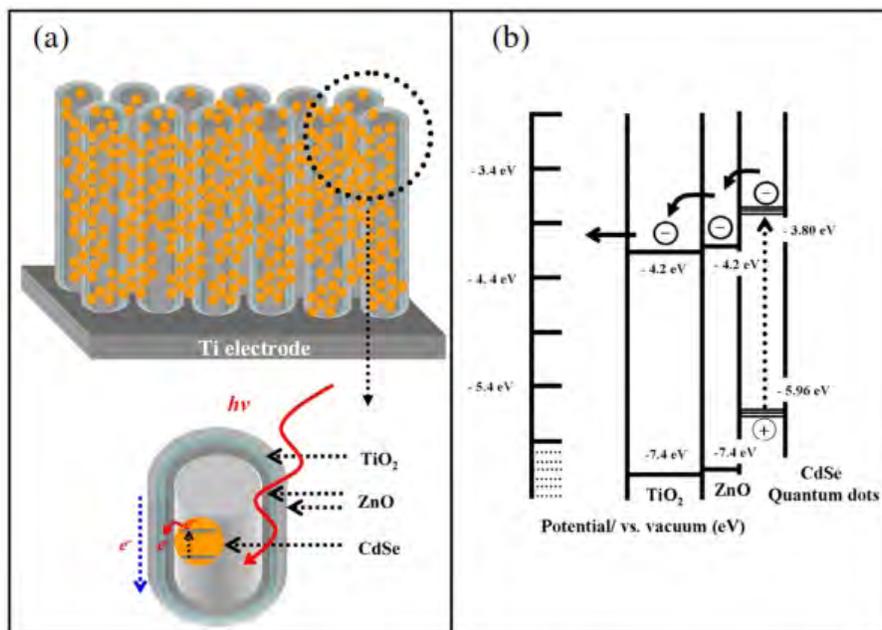


Figura 1.3. (a) Diagrama esquemático y (b) diagrama de energía para nanotubos de TiO₂ sensibilizado con CdSe en presencia de una película delgada de ZnO.^[32]

1.3 Puntos cuánticos de semiconductores

Los puntos cuánticos son nanocristales hechos de materiales semiconductores que son lo suficientemente pequeños para manifestar propiedades de la mecánica cuántica, específicamente los excitones (par electrón/hueco). Se encuentran estos confinados en las 3 dimensiones espaciales y sus propiedades electrónicas están íntimamente relacionadas con la forma y tamaño de un cristal individual. El tamaño y la brecha de energía en los puntos cuánticos están relacionados de forma inversa.^[34] Este efecto se manifiesta cuando los puntos cuánticos en una solución coloidal muestran diferente color, correspondiente al cambio en el tamaño de la partícula y de la E_g , que reduce la absorción a mayores longitudes de onda mientras la partícula tiene un tamaño menor.^[35]

La posibilidad de la generación de más de un par electrón/hueco en los puntos cuánticos a partir de la absorción de un solo fotón es otra de las ventajas que presentan estos materiales.^[35] Este fenómeno ha sido demostrado para el PbS, PbSe y CdS;^[36] sin embargo no se ha detectado con suficiente claridad para materiales como CdSe y CdTe. Existe la expectativa de que la generación de excitones múltiples puede incrementar considerablemente la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos, aunque la colección de los portadores hacia el exterior del QD puede ser inhibida debido a los tiempos de vida extremadamente cortos de los portadores generados. El proceso de generación del multiexcitón mediante la ionización de impacto es el modelo más aceptado,^[37] ocurre cuando un fotón con energía ($h\nu$) mucho mayor que la E_g del punto cuántico ($h\nu \sim 4E_g$) forma múltiples pares electrón/hueco. En este punto, el exceso de energía cinética es igual a la diferencia entre el $h\nu$ del fotón y la E_g , lo que genera una condición de temperatura efectiva para los portadores.

1.3.1 Materiales para puntos cuánticos

Puntos cuánticos de semiconductores como CdS, CdSe, CdTe, Ag₂S, Sb₂S₃, PbS, PbSe, InAs y Bi₂S₃ han sido sintetizados para ser depositados sobre óxidos semiconductores nanoestructurados de E_g amplia.^[1] Especialmente los calcogenuros basados en Cd y Pb son considerados la mejor opción al ser los más estables en las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos, pues la mayoría de los calcogenuros de metal en presencia de un electrolito sufren degradación bajo iluminación (fotocorrosión). Esta degradación no es tan severa en el PbS y CdS.^[38]

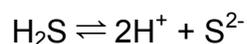
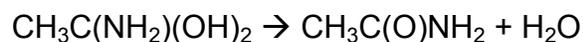
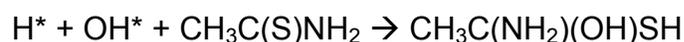
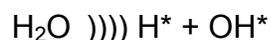
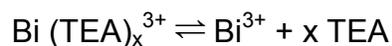
1.3.2 Síntesis y sensibilización con puntos cuánticos

Tradicionalmente, el depósito por baño químico (CBD) y adsorción - reacción en capas sucesivas de iones (SILAR), son los métodos más empleados para depositar in-situ puntos cuánticos de calcogenuros sobre matrices mesoporosas de óxidos semiconductores de brecha de energía amplia. En el depósito por baño químico, la nucleación y crecimiento de los puntos cuánticos tiene lugar en un baño que contiene iones precursores de ambas especies. El método de CBD involucra la descomposición de al menos un compuesto responsable de proveer el precursor en forma iónica a una tasa mucho menor que la tasa de nucleación sobre la superficie de la matriz de óxido para prevenir la precipitación de la solución. Este método es empleado para producir películas delgadas y puntos cuánticos de gran cantidad de semiconductores como CdS, CdSe, PbS, Sb₂S₃, Bi₂S₃,^[39-43] entre otros. En SILAR los precursores aniónicos y catiónicos se encuentran disueltos en baños separados. Para un ciclo de depósito, el electrodo es sumergido por determinado tiempo en la solución que contiene el catión. Después de enjuagar, el electrodo es sumergido por un tiempo similar en la solución que contiene el anión y posterior a ello se lleva a cabo un segundo lavado completando así un ciclo de depósito. El tamaño de los puntos cuánticos puede ser controlado por el número de ciclos de depósito. Comparado con otros métodos

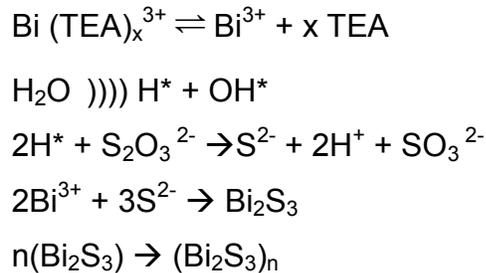
de sensibilización, SILAR tiene la ventaja de ser un método más rápido, más reproducible y menos costoso para depositar sensibilizadores. Por este método se sintetizan gran cantidad de calcogenuros de metales como PbS, CdS, Ag₂S, ZnS, CdSe y CdTe.^[39-46] Las técnicas de CBD y SILAR tienen la desventaja de ofrecer poco control en cuanto a la distribución del tamaño de partícula y pasivación de la superficie de puntos cuánticos relativo a la síntesis coloidal y el posterior depósito.

El Bi₂S₃ en forma de película policristalina se ha empleado en numerosos dispositivos optoelectrónicos y termoeléctricos,^[47] debido a su brecha de energía directa que se encuentra entre 1.3 y 1.7 eV. En contraste, recientemente se ha reportado que Bi₂S₃ no cristalino (QD) puede ocasionar cambios significativos en las celdas fotoelectroquímicas debido a los efectos cuánticos encontrados en este material ^[48] Las técnicas para la formación de películas delgadas de Bi₂S₃ incluyen, CBD y SILAR, con el uso de diferentes fuentes de sulfuro como tiosulfato (Na₂S₂O₃, TS), tiourea (H₂NCSNH₂, TU) y tioacetamida (C₂H₅NS, TAA). A continuación se presentan las reacciones que se efectúan en el depósito de Bi₂S₃ por CBD^[49, 50] y SILAR.^[51]

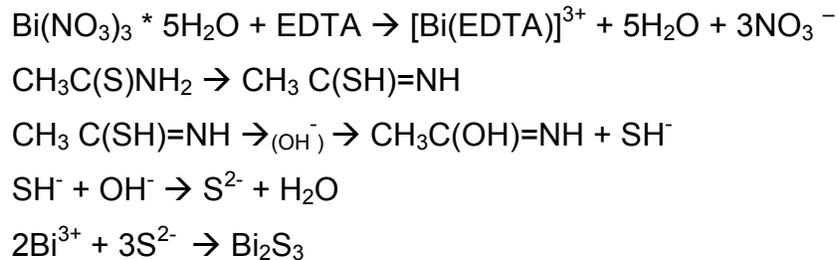
- Depósito de Bi₂S₃ por baño químico y sonoquímico usando TAA con fuente de S.



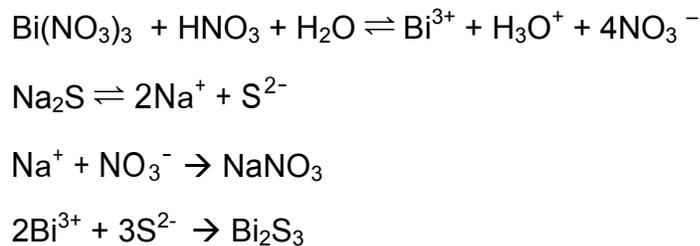
- Deposito de Bi_2S_3 por baño químico y sonoquímico usando TS como fuente de azufre.



- Depósito de Bi_2S_3 por SILAR



- Depósito de Bi_2S_3 por SILAR en solución ácida de HNO_3



1.4 Electrolito

Un aspecto importante dentro de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos es el rol del par redox estabilizando la actividad fotoelectroquímica de los semiconductores de calcogenuros de metales presentes en el dispositivo. En los primeros estudios, varios grupos de investigación^[52-57] establecieron el

comportamiento del S^{2-}/S_n^{2-} (-666 mV vs Ag/AgCl) y otros pares redox, así como su participación en los procesos interfaciales de transferencia de carga. La presencia del par S^{2-}/S_n^{2-} ocasiona un cambio significativo en la banda de conducción hacia potenciales más negativos. Este efecto se origina debido a la interacción de la superficie del calcogenuro de metal con el sulfuro (donador de electrones) promoviendo que la superficie del electrodo se cargue negativamente. Por ejemplo, las bandas de conducción de CdS y CdSe en soluciones neutrales son -0.8 y -0.6 V vs electrodo normal de hidrógeno (NHE), respectivamente.^[58, 59] En cambio, cuando estos semiconductores entran en contacto con el sulfuro, esa banda de conducción cambia a -1.0 y -1.2 V vs NHE, respectivamente.^[58-60] En estos casos la corrosión anódica es termodinámicamente posible debido a que los huecos fotogenerados pueden participar en la oxidación de la superficie. Sin embargo, la presencia del sulfuro estabiliza el proceso, debido a que neutraliza los huecos con una cinética de competencia. Si la neutralización de los huecos por el electrolito es cinéticamente lenta, se espera entonces que la corrosión anódica sea la que domine el proceso.

Para minimizar los procesos de fotocorrosión e incrementar la η de las celdas, se requiere la pasivación de la superficie de los calcogenuros expuestos con el electrolito; y para ello se han empleado materiales como CdS^[41] y ZnS.^[45,61] En el caso del CdS, no solo actúa éste como pasivador, sino como sensibilizador, mientras que los QD de ZnS son un método muy conocido para pasivar puntos cuánticos en forma coloidal, para aplicaciones en celdas sensibilizadas. La tarea principal del ZnS es la pasivación de los estados superficiales de los calcogenuros de metales y la formación de una barrera para la inyección de electrones desde el sensibilizador hacia el electrolito.^[45] Considerando la banda de valencia del ZnS, éste también podría crear una barrera para la transferencia de huecos al electrolito. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la estructura electrónica de este recubrimiento varía significativamente del material en bulto debido a que su espesor se encuentra en el rango de ángstroms/nanómetros (Figura 1.4).^[61]

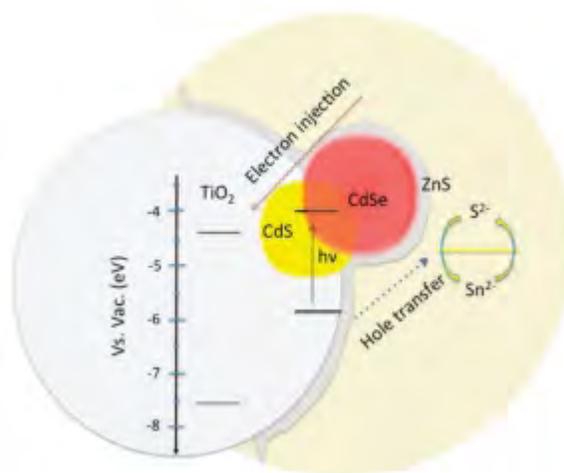


Figura 1.4. Alineamiento de bandas en una celda sensibilizada con estructura: TiO₂/CdS/CdSe en presencia de electrolito de polisulfuros.^[61]

1.5 Contra-electrodos

En general las capas conductoras 2 – 5 nm de platino son los contra-electrodos usados con mayor frecuencia en celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos. Sin embargo, existen otros materiales que pueden mostrar un mejor desempeño cuando son empleados en este tipo de celdas. Entre estos materiales alternativos se encuentran los nanotubos de carbono, Cu₂S y PbS.

Los materiales basados en carbono y grafeno son inertes a la corrosión promovida por el electrolito de polisulfuros.^[62] La aplicación de nanotubos de carbono como contra-electrodo puede llevar a la fabricación de dispositivos con eficiencia considerable debido a la geometría de nanofibras y a la elevada actividad catalítica en la reducción de la especie oxidada del electrolito.^[63] Sin embargo, es necesario mayor investigación para optimizar y mejorar el desempeño de estos contra-electrodos y de esta manera incrementar la η en celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de calcogenuros de metales.

En estudios recientes se han reportado eficiencias de 5% en celdas sensibilizadas con puntos cuánticos usando Cu₂S como contra-electrodo.^[64,65] Generalmente el

Cu_2S se prepara a partir de una hoja de latón mediante reacción con ácido clorhídrico concentrado, seguida de la inmersión en una solución acuosa de polisulfuros. Empleando este tipo de contra-electrodo, se han alcanzado eficiencias de 5.21% en celdas co-sensibilizadas de CdSe/CdS. ^[66] El PbS además de ser un excelente sensibilizador se ha empleado como contra electrodo, ^[67] mostrando una mejora significativa en la η en las celdas sensibilizadas con CdSe y con par redox de polisulfuro en soluciones acuosas. La baja resistencia de transferencia a la carga entre el electrolito y el PbS indica una alta actividad catalítica del material.

1.6 Caracterización fotoelectroquímica de ánodos

1.6.1 Mediciones en celdas de 3 electrodos

La medición en celdas de 3 electrodos se usa para caracterizar uno de los electrodos (fotoánodo o contra-electrodo) independientemente de los demás componentes de la celda. En las celdas basadas en polisulfuro, donde una parte significativa del fotovoltaje es necesaria para vencer la barrera a la transferencia de carga en la interfase electrolito/contra-electrodo, las mediciones en celda de 3 electrodos proveen información útil a cerca de la operación del electrodo sensibilizado. Se sugiere que al mismo tiempo que se hace el análisis en la celda de 3 electrodos, se mida el desempeño fotovoltaico de manera independiente en un arreglo de 2 electrodos. La segunda es una manera sencilla de eliminar errores asociados con las mediciones en 3 electrodos y la obtención de parámetros de la curva I-V.

1.6.2 Posicionamiento de la banda de conducción

El posicionamiento de los límites de la brecha de energía ejerce una influencia crucial en la fotoactividad de materiales basados en TiO_2 . En este contexto, la determinación de los límites de la brecha de energía continúa siendo un

experimento que rara vez se lleva a cabo. La posición de los límites de la brecha de energía en la mayoría de los casos no puede ser simplemente predicha o tomada de datos de la literatura. Esto se debe a que para los materiales basados en TiO_2 , estos límites dependen de la carga en la superficie, que es altamente dependiente no solo de las condiciones iónicas de un electrolito en particular (pH, adsorción específica de iones) sino también de la estructura y composición del material que depende de la metodología experimental usada para su fabricación.

Un método común para la determinación del posicionamiento de la banda de conducción es la medición de la dependencia de la fotocorriente con el potencial. Un semiconductor compacto sumergido en un electrolito equilibra su nivel de Fermi con el nivel de Fermi del electrolito (E_{Redox}); esto genera un doblamiento en sus bandas dado que se crea un balance de cargas que origina una zona de carga espacial. Si un conductor es irradiado con luz con $h\nu > E_g$ del material, ocurre la generación del par electrón/hueco y la separación del mismo debido al campo eléctrico de la zona de carga espacial. En el caso de un semiconductor tipo n, este gradiente de potencial lleva a los huecos fotogenerados hacia la interfase semiconductor/electrolito y los electrones hacia el interior del electrodo. Si se hace un barrido de potencial en dirección catódica, el doblamiento de banda será cada vez menos pronunciado. La disminución del campo eléctrico y del espesor de la zona de carga espacial, conlleva un incremento en la recombinación de las cargas fotogeneradas, que a su vez, da lugar a la disminución de la fotocorriente durante el barrido en potencial catódico. Finalmente, al potencial de banda plana, la fotocorriente de oxidación desaparece totalmente.^[68] Este es el potencial de “inicio de fotocorriente” y se considera que coincide con el potencial de banda plana, y en consecuencia con la banda de conducción.

Un principio diferente se aplica en el caso de los electrodos porosos nanocristalinos, en donde la separación de la carga fotogenerada no es controlada por el campo eléctrico de la zona de carga espacial, debido a que el tamaño de cristal es muy pequeño para soportar un doblamiento de banda efectivo.^[69] Aquí la

fotocorriente se determina entre otros factores por la eficiencia de transferencia de cargas en las interfases semiconductor/electrolito y semiconductor/sustrato. [70] Asumiendo la presencia de un par redox adecuado en el electrolito, los huecos fotogenerados inmediatamente reaccionan con ellos en la superficie de las partículas. Los electrones fotogenerados pueden ser transferidos al colector (matriz), asumiendo que el nivel de Fermi de la matriz es lo suficientemente positivo. Por lo tanto, moviendo el nivel de Fermi del electrodo catódicamente, se puede observar la desaparición de la fotocorriente cuando el nivel de Fermi de la matriz, alcanza el cuasi-nivel de Fermi del sensibilizador. Este fenómeno se representa en la Figura 1.5. De manera similar al de los electrodos compactos se puede asumir que a este potencial catódico se encuentra la posición de la banda de conducción. Para reducir la captación de electrones fotogenerados por el oxígeno disuelto en la solución, el electrolito debe ser burbujeado con un gas inerte antes de la medición.

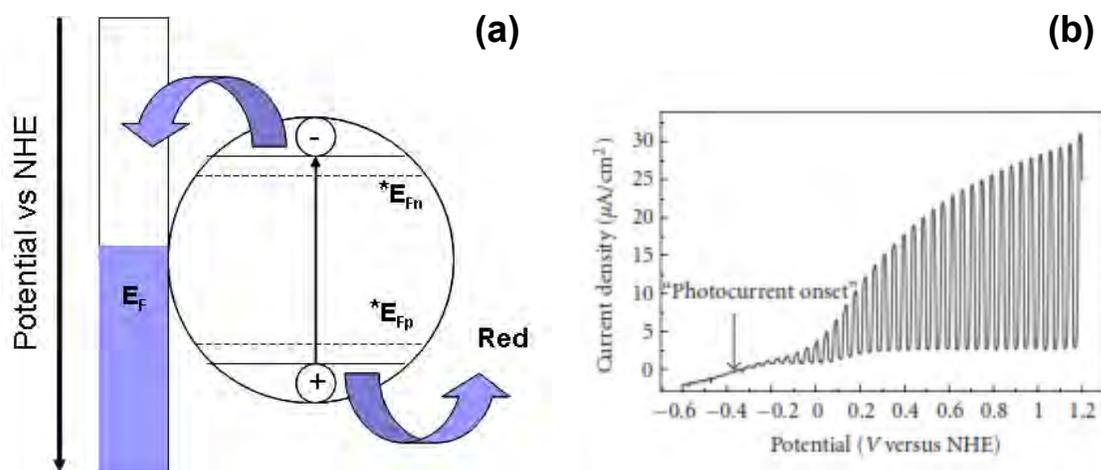


Figura 1.5. (a) Representación del mecanismo de generación de fotocorriente en un electrodo nanocristalino de TiO_2 ; (b) fotovoltamperograma bajo iluminación interrumpida de un electrodo nanocristalino de TiO_2 . [71]

1.6.3 Eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE)

La eficiente separación de cargas en el absorbedor y la posterior colección en el fotoánodo y contra-electrodo, son parámetros críticos para obtener una alta eficiencia de conversión de luz a energía eléctrica. El IPCE mide la relación de los portadores de carga generados en los electrodos contra el número de fotones incidentes, que también es conocida como eficiencia cuántica externa (EQE). La EQE en celdas sensibilizadas alcanza hasta el 40% o valores más elevados en un amplio rango del espectro, En celdas solares ideales, la densidad de corriente de corto circuito J_{SC} se puede calcular a partir de los datos de IPCE en conjunto con un espectro estándar AM 1.5G. Para las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos, la J_{SC} calculada y la J_{SC} medida bajo condiciones de 1 sol (100 mW cm^{-2}) difiere significativamente en la mayoría de los casos. Como ejemplo las mediciones de eficiencia de conversión muestran altos valores de η a bajas intensidades de luz. Las mediciones de IPCE se efectúan sin polarización, por lo que a bajas intensidades de luz monocromática, la separación y la colección de cargas aparentemente es más eficaz que a altas intensidades de iluminación, dado que la baja densidad de portadores fotogenerados no favorece la recombinación. Esto explica la discrepancia entre los cálculos y las mediciones directas, debido a que los cálculos no consideran los factores cinéticos que originan la recombinación. Para vencer la recombinación a altas intensidades de iluminación, la cinética de transferencia de carga en la interfase QD/electrolito y el transporte de carga en el electrodo deben ser mejorados. El IPCE a diferentes longitudes de onda se determina de las fotocorrientes de corto circuito (I_{SC}) a partir de la siguiente expresión:

$$\%IPCE = \frac{1240 * I_{SC}}{\lambda * I_{Inc}} \times 100 \quad (1)$$

Donde I_{Inc} es la energía de la luz monocromática que incide en el electrodo y λ es la longitud de onda

1.6.4 Tiempo de vida del electrón

La medición de los tiempos de vida de los portadores de carga fotogenerados se lleva a cabo con el fin de analizar los procesos de recombinación en las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos. En este tipo de celdas, el estudio del tiempo de vida del electrón como función del fotovoltaje (V_{OC}) se puede hacer mediante la técnica de decaimiento de voltaje a circuito abierto, la cual tiene ciertas ventajas con respecto a los métodos en estado estacionario: (a) provee una lectura continua de los tiempos de vida en función del V_{OC} con alta resolución de voltaje, (b) es experimentalmente más sencilla, y (c) el tratamiento de los datos para obtener las cantidades principales que proveen información sobre los procesos de recombinación es sencilla.^[72] La ecuación empleada para obtener los tiempos de vida del electrón a partir del $V_{OC}(t)$ es la propuesta por Zaban y col en 2003.^[72]

$$\tau_n = \frac{k_B T}{q} \left(\frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad (2)$$

Donde τ_n es el tiempo de vida promedio del electrón, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y q es la carga del electrón.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una excelente y bien establecida técnica para la caracterización de sistemas electroquímicos, más notablemente en aquellos sistemas que presentan cierto número de procesos acoplados. En el caso de los electrodos nanoestructurados de TiO_2 , gran cantidad de procesos contribuyen al total de la respuesta a una pequeña perturbación AC: (i) El transporte de electrones en el TiO_2 , que es influenciado por la densidad de portadores libres y la movilidad del electrón, siendo probablemente esta última dependiente de la densidad de portadores, ya que el movimiento de los electrones está limitado por los procesos de atrapamiento; (ii) la transferencia de electrones hacia las especies redox en el electrolito (algunas veces llamado recombinación o

procesos de reacciones de retorno en el contexto de las celdas solares sensibilizadas); (iii) la interacción del contacto del sustrato conductor transparente con el electrolito (debido a que el electrolito penetra la estructura porosa y llega hasta el sustrato), y (iv) La carga de elementos capacitivos en la estructura porosa con alta área superficial incluyendo la capacitancia de Helmholtz en la interfase TiO_2 /electrolito y las capacitancias relacionadas con el llenado de la banda de conducción y los estados superficiales del TiO_2 en la estructura porosa.^[73, 74]

Empleando la espectroscopía de impedancia, para investigar electroquímicamente las celdas solares sensibilizadas, típicamente se observan tres picos característicos de frecuencia en el gráfico de Bode (fase vs frecuencia). Estos picos de frecuencia pueden ser explicados por la variación de los parámetros en la celda. El pico de baja frecuencia (en el rango de mHz) corresponde a la difusión de Nernst hacia el electrolito, mientras que el pico de frecuencia media (en el intervalo de 10-100 Hz) revela las propiedades de los electrones fotoinyectados al TiO_2 . El tiempo de vida del electrón es el único parámetro que determina la mínima frecuencia ω_{\min} del pico de frecuencia media. El tiempo de vida efectivo del electrón puede ser extraído de acuerdo a la siguiente relación:^[75,76]

$$\tau_{eff} \approx \frac{1}{\omega_{\min}} = \frac{1}{2\pi f_{\min}} \quad (3)$$

También es posible relacionar el τ_n con los elementos del circuito equivalente que pueden ser medidos por separado mediante EIS.^[77, 78] Usando como modelo la celda descrita en la Figura 1.6a, que consiste de un absorbedor de luz con espesor L y área A , donde los niveles de Fermi de los electrones (E_{Fn}) y de los huecos (E_{Fp}) están equilibrados por separado en contactos selectivos. Un voltaje externo V puede inyectar portadores e inducir recombinación y correspondientemente promover portadores a un nivel más alto de energía por fotones, produciendo un fotovoltaje (V_F). En una celda solar V_F está asociado a los

niveles de Fermi y normalmente es menor que V debido a las resistencias en serie y otros elementos que pueden ser identificados por EIS.

$$V_F = \frac{E_{Fn} - E_{F0}}{q} \quad (4)$$

Donde E_{Fn} y E_{F0} son el nivel de Fermi de electrones en iluminación y oscuridad respectivamente. Se asume que el nivel de Fermi huecos (E_{Fn}) permanece en el nivel del equilibrio en oscuridad (E_{F0}).

$$E_{Fn} = E_{F0} \quad (5)$$

Este es usualmente el caso en el electrolito líquido de las celdas sensibilizadas, donde el E_{Redox} no se modifica significativamente durante la operación.

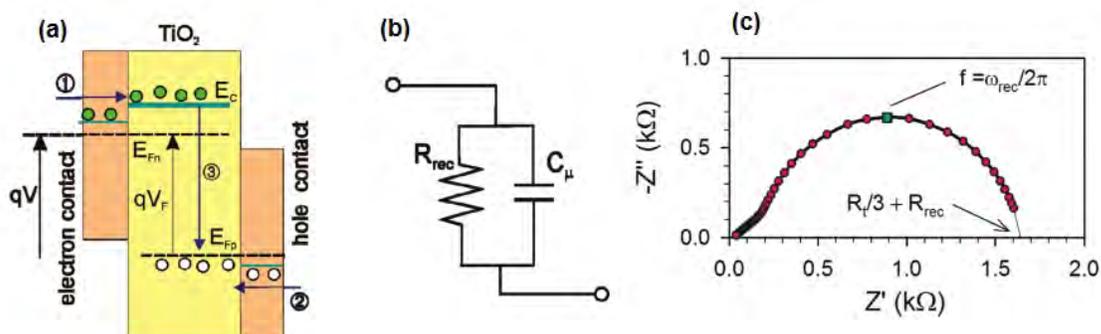


Figura 1.6. (a) Diagrama de energía básico indicando el voltaje de la inyección de electrones (1) y huecos (2) y procesos de recombinación en la celda solar sensibilizada. También se muestran los niveles de energía del transporte y niveles de energía para electrones y huecos, el potencial V aplicado entre los contactos, y el potencial V_F asociado con la separación de los niveles de Fermi. (b) el circuito equivalente para la perturbación eléctrica AC. (c) El espectro de impedancia característico medida en una celda solar sensibilizada con electrolito líquido mostrando el arco RC y un pequeño Warburg (difusión) a altas frecuencias.^[77]

En el modelo empleado, la respuesta es una conexión en paralelo de la resistencia asociada a los procesos de recombinación (R_{rec}) y la capacitancia química (C_{μ})

(Figura 1.6b). El bajo valor de C_{μ} inherente al modelo ideal es la capacitancia química del absorbedor, sin embargo, en una celda solar sensibilizada la contribución dominante de C_{μ} es el transporte de electrones en el material. La densidad de electrones en la banda de conducción relacionada con el voltaje se define como:

$$n_c = n_0 \exp\left[\frac{E_{Fn} - E_{F0}}{k_B T}\right] = n_0 \exp\left[\frac{qV_F}{k_B T}\right] \quad (6)$$

Donde n_0 es la densidad de electrones es oscuridad. Asumiendo que los procesos de recombinación de electrones en la banda de conducción del semiconductor están dados por:

$$U_n = k_r n \quad (7)$$

Donde $U_n(n)$ es la tasa de recombinación, n es la densidad de volumen de electrones, y el tiempo de vida es constante $\tau_0 = k_r^{-1}$, se tiene que:

$$j_{rec} = qLU_n^{cb} = qLk_r n_c \quad (8)$$

Entonces

$$R_{rec} = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial j_{rec}}{\partial V_F} \right)^{-1} = \frac{k_B T}{ALq^2 k_r} n_c^{-1} = R_0^{cb} \exp\left[\frac{qV_F}{k_B T}\right] \quad (9)$$

La capacitancia química en la banda de conducción se expresa como:

$$C_{\mu}^{cb} = ALq \frac{\partial n_c}{\partial V_F} = \frac{q^2 ALn_c}{k_B T} = C_{\mu_0}^{cb} \exp\left[\frac{qV_F}{k_B T}\right] \quad (10)$$

Por lo tanto

$$\tau_0 = R_{rec} C \mu^{cb} = \frac{1}{k_r} \quad (11)$$

Este tiempo característico corresponde a la frecuencia angular en el máximo del arco en la Figura 6c $\omega_{rec} = \tau_0^{-1}$ y es similar al τ_{eff} determinado en la grafica de Bode.

1.7 Curvas de caracterización de celdas solares

Una vez que se ha ensamblado la celda sensibilizada con puntos cuánticos, ésta debe ser caracterizada mediante la medición de su respuesta bajo iluminación. El método estándar que se usa para medir el desempeño de la celda involucra un barrido en potencial mientras se mide la corriente generada en oscuridad e iluminación. La curva corriente-voltaje (I-V) producida por el barrido de potencial brinda información importante acerca de lo que está sucediendo en la celda. La forma de la curva I-V dice sí el dispositivo está trabajando adecuadamente y sí las pérdidas de eficiencia extras pueden ser corregidas. La I_{sc} y el V_{oc} son dos valores de importancia que da la curva I-V. Ellos indican la corriente y el voltaje máximos respectivamente en un área previamente seleccionada; para el caso de las celdas sensibilizadas con semiconductores, el estándar (EPFL) es 0.158 cm^2 . Estos valores se usan para calcular el factor de llenado y la eficiencia de la celda.

1.7.1 Corriente de corto circuito y voltaje a circuito abierto

El I_{sc} , usualmente escrita J_{sc} (densidad de corriente) toma en cuenta la corriente sobre el área donde se efectúa la medición. Es la cantidad de corriente que entrega el dispositivo cuando no es aplicado ningún potencial y se encuentra como el intercepto en el eje y de la curva I-V. El V_{oc} aparece como el intercepto en el eje x, da el voltaje cuando no está fluyendo corriente a través del dispositivo y es

directamente relacionado con el posicionamiento de la E_g del sensibilizador y el nivel de energía del par redox en el electrolito. Incrementar la J_{SC} es relativamente más sencillo que aumentar el V_{OC} para alcanzar alta eficiencia. La corriente de corto circuito involucra cuatro factores que afectan su magnitud: eficiencia de absorción de luz y formación de pares electrón/hueco, difusión de portadores fotogenerados, transferencia de carga y colección de las cargas en los contactos.^[79-81]

1.7.2 Factor de llenado

Aun cuando se tengan buenos valores de J_{SC} y V_{OC} , la eficiencia de fotoconversión puede ser pobre debido al factor de llenado (FF). Este factor revela qué tan bien se comporta el dispositivo comparado con su máximo teórico esperado, el cual es representado por la “cuadratura” de la curva I-V. El factor de llenado se calcula usando la siguiente ecuación.

$$FF = \frac{J_{Max} * V_{Max}}{J_{SC} * V_{OC}} \quad (12)$$

Donde J_{Max} y V_{Max} son la densidad de corriente y el voltaje asociados a la potencia máxima respectivamente, mientras que J_{SC} y V_{OC} ya fueron definidos previamente. Los valores del FF son afectados por dos factores, las resistencias en serie y de derivación. Las resistencias en serie se incrementan como resultado de las resistencias individuales en los materiales usados en el dispositivo. Las resistencias de derivación resultan de las fugas de corriente dentro del dispositivo debido a un pobre transporte que incrementa la recombinación y contactos de diferente polaridad.^[79-81] Para obtener el mejor factor de llenado posible, las resistencias en serie deben ser mínimas, mientras que las resistencias de derivación deben ser altas (Figura 1.7).

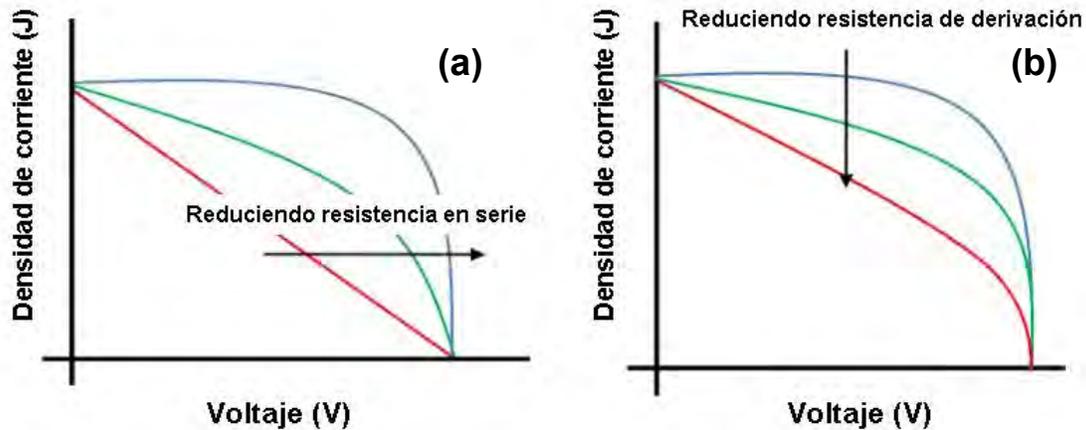


Figura 1.7. Curvas J-V mostrando el efecto de (a) las resistencias en serie y (b) resistencias de derivación en el factor de llenado de una celda solar. Los colores indican la calidad del factor de llenado, decreciendo del azul al rojo.

1.7.3 Eficiencia de la celda sensibilizada con semiconductores

La eficiencia del dispositivo fotovoltaico se calcula usando los datos generados por la curva I-V. Primero, todos los datos de corriente se multiplican por su voltaje correspondiente dando la potencia en cada punto, de acuerdo con la ecuación $P = I \cdot V$. El valor de máxima potencia se usa para calcular la eficiencia usando la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{Ent}} * 100\% = \frac{J_{SC} * V_{OC} * FF}{P} * 100\% \quad (13)$$

Donde η es la eficiencia, P_{Max} es la potencia máxima, P_{Ent} es la potencia de entrada (irradiancia de la fuente luminosa), P es la potencia de la luz incidente.^[79-81]

Las eficiencias se reportan como un porcentaje de la potencia eléctrica producida basadas en potencia de entrada de iluminación. Cada dispositivo debe ser

probado experimentalmente de una manera estándar, para asegurar la consistencia en las mediciones y factores como temperatura e intensidad de iluminación. La disminución de temperatura incrementa el V_{OC} mientras que la J_{SC} se mantiene aproximadamente constante. La variación en la intensidad de iluminación afecta el J_{SC} debido al incremento de la generación de corriente. El V_{OC} no es afectado de forma considerable (Figura 1.8b). Debido a estas variaciones en los valores de salida de las celdas, los estándares referidos para las condiciones de prueba establecidos por la industria fotovoltaica son: Temperatura 25°C y una irradiancia de 1000 Wm^{-2} con un espectro AM 1.5 (air mass 1.5)

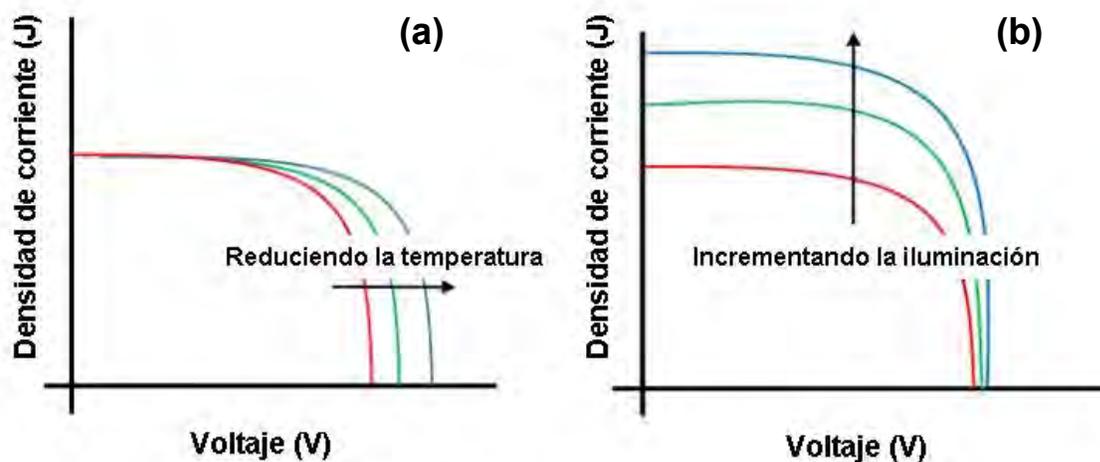


Figura 1.8. (a) Efecto de la temperatura e (b) intensidad de iluminación en la curva J-V de un dispositivo fotovoltaico.

Referencias

[1] Vogel R., Hoyer P., Weller H. (1994) Quantum sized PbS, CdS, Ag_2S , Sb_2S_3 and Bi_2S_3 particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors. J. Phys. Chem. 98: 3183-3188

- [2] Sirimanne P.M., Takahashi K., Sonoyama N., Sakata T. (2002) Photocurrent enhancement of wide bandgap Bi₂O₃ by Bi₂S₃ over layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73: 175-187
- [3] Chakrapani V., Baker D., Kamat P.V. (2011) Understanding the role of the sulfide redox couple (S²⁻/S_n²⁻) in quantum dot-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 133: 9607-9615
- [4] Lindstrom H., Rensmo H., Sodergren S., Solbrand A., Lindquist S-E.,(1996) Electron transport properties in dye sensitized nanoporous-nanocrystalline TiO₂ films. *J. Phys. Chem.* 100: 3084-3088
- [5] Paulse M., Shankar K., Varghese O.K., Mor G.K., Hardin B., Grimes C.A. (2006) Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes. *Nanotechnology* 17: 1446-1448
- [6] Ito S., Ha N-L.S., Rothenberger G., Liska P., Comte P., Zakeeruddin S.M., Pechy P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. (2006) High efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline TiO₂ photoanode. *Chem. Commun.* 2007: 4004-4006
- [7] Gupta S.M., Tripathi M. (2011) A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* 56(16): 1639-1657
- [8] Rieger P.H. (1994) *Electrochemistry*. Second edition, Chapman & Hall New York pp. 25-27
- [9] Parala H., Devi A., Bhakta R., Fischer R.A. (2002) Synthesis of nanoscale TiO₂ particles by a nonhydrolytic approach. *J. Mater. Chem.* 12: 1625-1627
- [10] Deorsola F.A., Vallauri D. (2009) Study of the process parameters in the synthesis of TiO₂ nanospheres through reactive microemulsión precipitation. *Powd. Tech.* 190(3): 304-309
- [11] Carp O., Huisman C.L., Reller A. (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem* 32(1-2): 33-117
- [12] Yan J., Feng S., Lu H., Wang j., Zheng j., Zhao j., Li L., Zhu z. (2010) Alcohol induced liquid-phase synthesis of rutile titania nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B* 172(2): 114-120

- [13] Zhang Y., Zhang S., Wang K., Ding W.F., Wu J. (2013) Surfactant-free solvothermal method for synthesis of mesoporous nanocrystalline TiO₂ microspheres with tailored pore size. *J. Nanomater.* ID 294020-7
- [14] Oja Acik I., Junolainen A., Mikli V., Danilson M., Krunks M. (2009) Growth of ultra-thin TiO₂ films by spray pyrolysis on different substrates. *Appl. Surf. Sci.* 256: 1391-1394.
- [15] Feng X., Shankar K., Varghese O.K., Paulse M., Latempa t.J., Grimes C.A. (2008) Vertically aligned single crystal TiO₂ nanowire grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis details and applications. *Nanolett.* 8: 3781-3771
- [16] Kongkanand A., Martinez Dominguez R., Kamat P.V. (2007) Single wall carbon nanotubes scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons. *Nanolett.* 7(3): 676-680
- [17] Chang H., Kao M-J., Huang K-D., Hsieh T-J., Chien S-H. (2010) Application of TiO₂ nanoparticles coated multi-wall carbon nanotube to dye sensitized solar cells. *J. Nanosci. Nanotechol.* 10: 7671-7675
- [18] Jung K.J., Hong J.S., Vittal R., Kim K-J. (2002) Enhanced photocurrent of dye sensitized solar cells by modification of TiO₂ with carbon nanotubes. *Chem. Lett.* 8: 864-865
- [19] Lee K-M., Hu Ch-W., Chen H-W., Ho K-Ch. (2008) Incorporating carbon nanotubes in a low temperature fabrication process for dye sensitized TiO₂ solar cells. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 92: 1628-1633
- [20] Lee W., Lee J., Min S.K., Park T., Yi W., Han S-H. (2009) Effect of single wall carbon nanotubes in PbS/TiO₂ quantum dot-sensitized solar cells. *Mater. Sci. Eng. B.* 156: 48-51
- [21] Yamashita H., Harada M., Misaka J. (2001) Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: Metal ion-implantation and ionized cluster beam method. *J. Synchrotron Rad.* 8: 569-571.

- [22] Wu G., Nishikawa t., Ohtani B., Chen A. (2007) Synthesis and characterization of carbon-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light response. *Chem. Mater.* 19: 4530-4537
- [23] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium dioxide. *Science* 293: 269-271.
- [24] Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K. (2003) Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. *J. Phys. Chem. B* 107(23): 5483-5486.
- [25] Ihara T., Miyoshi M., Triyama Y., Marsumato O., Sugihara S. (2003) Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal. B* 42: 403-409.
- [26] Enache C.S., Schoonman J., Van der Krol R. (2004) The photoresponse of iron- and carbon doped TiO₂ (anatase) photoelectrodes. *J. of Electroceramics* 13: 177-182
- [27] Wang H., Lewis J.P. (2005) Effect of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂. *Condens. Mater.* 17: C209-C213
- [28] Patrocínio A.O.T., Paterno L.G., Mirakami Iha N.Y. (2009) Layer by layer TiO₂ films as efficient layers in dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 205: 23-27
- [29] Peng B., Jungmann G., Jager C., Haarer D., Schmidt H-W., Thelakkat M. (2004) Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye sensitized TiO₂ solar cells. *Coord. Chem. Rev.* 248: 1479-1489
- [30] Hart J.N., Menzies B., Cheng Y-B., Simon G.P., Spiccia L. (2006) TiO₂ sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells. *C.R. Chimie* 9: 622-626
- [31] Roh S-J., Mane R.S., Min S-K., Lee W-J., Lokhande C.D., Han S-H. (2006) Achievement of 4.51% conversion efficiency using ZnO recombination layer in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 89 253512 (3pp)
- [32] Lee W., Kang S.H., Kim J-Y., Kolekarg G.B., Sung Y-E., Han S-H. (2009) TiO₂ nanotubes with ZnO thin energy barrier for improved current efficiency of CdSe quantum-dot-sensitized solar cells. *Nanotechnology.* 20: 335706 (7pp)

- [33] Chen Ch., Xie Y., Ali G., Yoo S.H., Cho S.O. (2011) Improved conversion efficiency of Ag₂S quantum dot-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes with ZnO recombination barrier layer. *Nanoscale Res. Lett.* 6: 462-470
- [34] Rahj T., Micic O.I., Nozik A.J., (1993) Synthesis and characterization of surface-modified colloidal CdTe quantum dots. *J. Phys. Chem.* 97: 11999-12003
- [35] Nozik A.J. (2008) Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. *Chem. Phys. Lett.* 457: 3-11
- [36] Ellingson R.J., Beard M.C., Johnson J.C., Yu P., Micic O.I., Nozik A.J., Shabaev A., Efros A.L. (2005) Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. *Nanolett.* 5(5): 865-871
- [37] Beard M.C. (2011) Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. *J. Phys. Chem. Lett.* 2: 1282-1288
- [38] Kontos A.G., Likodimos V., Vassalou E., Kapogiani I., Raptis Y.S., Raptis C., Falaras P. (2011) Nanostructured titania films sensitized by quantum dot chalcogenides. *Nanoscale* 3: 674-677
- [39] Lee H.J., Kim D-Y., Yoo J-S., Bang J., Kim S., Park S-M. (2007) Anchoring cadmium chalcogenide quantum dots (QDs) onto stable oxide semiconductor for DQ sensitized solar cells. *Bull. Korean Chem. Soc.* 28(6): 953-958
- [40] Lai y., Lin Z., Zheng D., Chi L., Du R., Lin Ch. (2012) CdSe/CdS quantum dots co-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells. *Electrochim. Acta* 79:175-181
- [41] Lee H., Leventis H.C., Moon S-J., Chen P., Ito S., Haque S.A., Torres T., Nuesch F., Geiger T., Zakeeruddin M., Grätzel M., Nazeeruddin Md. K. (2009) PbS and CdS quantum dot—sensitized solid state solar cells: Old concepts, new results. *Adv. Func. Mater.* 19: 2735-2742
- [42] Lee D.U., Pak s.W., Cho S.G., Kim e.K., Seok I.S. (2013) Defect states in hybrid solar cells consisting of Sb₂S₃ quantum dots and TiO₂ nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 103: 023901 (3 pp)
- [43] Panmand R.P., Kawade U.V., Kulkarni M.V., Apte S.K., Kale B.B., Gosavi S.W. (2010) Synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanocrystals in glass matrix. *Mater. Sci Eng. B.* 168: 161-163

- [44] Chen Ch., Xie Y., Ali G., Yoo S.H., Cho S.O. (2011) Improved conversion efficiency of Ag_2S quantum dot-sensitized solar cells based on TiO_2 nanotubes with ZnO recombination barrier layer. *Nanoscale Res. Lett.* 6: 462-470
- [45] Hachiya S., Shen Q., Toyoda T. (2012) Effect of ZnS coatings on the enhancement of the photovoltaic properties of PbS quantum dot-sensitized solar cells. *J. Appl. Phys.* 111: 104315 (4pp)
- [46] Yu X-Y., Lei B-X., Kuang D-B., Su Ch-Y. (2011) Highly efficient CdTe/CdS quantum dot sensitized solar cells fabricated by a one-step linker assisted chemical bath deposition. *Chem. Sci.* 2: 1396- 1400
- [47] Syed Abuthahir K.A.Z., Jagannathan R. (2012) Reverse-loop impedance profile in Bi_2S_3 quantum dots. *Mater. Chem. Phys.* 121: 184-192
- [48] Balasubramanian V., Suriyanarayanan N., Kannan R. (2012) Quantum confinement effects on the band gap of Bi_2S_3 thin films using chemical bath deposition. *Res. J. Chem. Sci.* 2(11) 51-54
- [49] Wang H., Zhu J.J., Zhu J.M. (2002) Sonochemical method for the preparation of bismuth sulfide nanorods. *J. Phys Chem. B* 106: 3848-3854
- [50] Belgum A., Hussain A., Rahman A. (2011) Preparation and characterization of bismuth sulfide nanocrystalline thin films by chemical bath deposition in acidic aqueous media. *Chalcogenide Lett.* 8(4): 283-289
- [51] Ubale A.U., Dayapurkar A.S., Mankar R.B., Raut R.R., Sangawar V.S., Bhosale C.H. (2008) Electrical and optical properties of Bi_2S_3 thin films deposited by successive ionic layer adsorption reaction (SILAR) method. *Mater. Chem. Phys.* 110: 180-185
- [52] Ellis A.B., Kaiser S.W., Bolts J.M., Wrighton M.S. (1977) Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 99: 2839–2848
- [53] Cahen D., Hodes G., Manassen J. (1978) S/Se substitution in polycrystalline CdSe photoelectrodes. *J. Electrochem. Soc.* 125: 1623–1628
- [54]. Tenne, R., Lando, D., Mirovsky Y., Mueller N., Manassen J., Cahen D., Hodes G. (1983) The relation between performance and stability of Cd-

chalcogenide/polysulfide photoelectrochemical cells. The effect of potential. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 143: 103–112

[55] Hodes G., Miller B. (1986) Thermodynamic stability of II-VI semiconductor-polysulfide photoelectrochemical systems. J. Electrochem. Soc. 133: 2177–2180

[56] Arent D.J., Rubin H.D., Chen Y., Bocarsly A. B. (1992) Cadmium Ferrocyanide overlayers: Regulation of photoinduced charge transfer at the n -CdSe/[Fe(CN)₆]^{4-/3-} Interface. J. Electrochem. Soc. 139: 2705-2712

[57] Bicelli L.P. (1992) Thermodynamic stability of n -CdTe in photoelectrochemical cells. J. Phys. Chem. 96: 9995-10001

[58] Bang J.H., Kamat P.V. (2009) Quantum dot sensitized solar cells. A tale of two semiconductor nanocrystals: CdSe and CdTe. ACS Nano. 3(6): 1467-1476

[59] Yu X-Y., Lei B-X., Kuang D-B., Su Ch-Y. (2012) High performance and reduced charge recombination of CdSe/CdS quantum dots-sensitized solar cells. J. Mater. Chem. 22: 12058-12063

[60] Narayanan R., Das A., Deepa M., srivastava A.K. (2013) Energy relay from unconventional bellow dye to CdS/CdSe quantum dots for enhanced solar cell performance. ChemPhysChem. 14: 1-13

[61] Zewdu T., Clifford j.N., Palomares E. (2012) Synergistic effect of ZnS outer layers and electrolyte methanol content on efficiency in TiO₂/CdS/CdSe sensitized solar cells. Phys. Chem. Chem. Phys. 14: 13076-13080

[62] Zhang Q., Zhang Y., Huang S., Huang X., Luo Y., Meng Q., Li D. (2010) Application of carbon counter electrode on CdS quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs) Chem. Comm. 12: 327-330

[63] Sudhagar P., Ramasamy E., Cho W-H., Lee J., Kang Y.S., (2011) Robust mesocellular carbon foam counter electrode for quantum-dot sensitized solar cells. Electrochem. Comm. 13: 34-37

[64] Yu Z., Zhang Q., Qin D., Luo Y., Li D., Shen Q., Toyoda T., Meng Q. (2010) Highly efficient quasi-solid-state quantum-dot-sensitized solar cells based on hydrogel electrolytes. Electrochem. Comm. 12: 1776-1779

- [65] Huang X., Huang S., Zhang Q., Guo X., Li D., Luo Y., Shen Q., Toyoda T., Meng Q. (2011) A flexible photoelectrode for CdS/CdSe quantum dot sensitized solar cells. *Chem. Comm.* 47: 2664-2666
- [66] Hossain M.A., Jennings J.R., Shen C., Pan J.H., Koh Z.Y., Mathews N., Wang Q. (2012) CdSe sensitized mesoscopic TiO₂ solar cells exhibiting > 5% efficiency: redundancy of CdS buffers layer. *J. Mater. Chem.* 22: 16235-15242
- [67] Tachan Z., Shalom M., Hod I., Ruhle S., Tirosh s., Zaban A. (2011) PbS as highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells. *J. Phys. Chem. C* 115: 6162-6166
- [68] Sprunken H.R., Schumacher R., Schindler R.N. (1980) Evaluation of the flat-band potentials by measurements of anodic/cathodic photocurrent transitions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 70: 55-66
- [69] Hagfeld A., Grätzel M. (1995) Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.* 95(1): 49-68
- [70] Solarska R., Rutkowska I., Morand R., Augustynsky J. (2006) Photoanodic reactions occurring at nanostructured titanium dioxide films. *Electrochim. Acta* 51(11): 2230-2236.
- [71] Baranek R. (2011) Photoelectrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* ID 786759 (20pp)
- [72] Zaban A., Greenshtein M., Bisquet J. (2003) Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open circuit voltage decay measurements. *ChemPhysChem.* 4: 859-864
- [73] Fabregat-Santiago F., García-Belmonte G., Bisquer J., Zaban A., Salvador P. (2002) Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO₂/electrolyte system by impedance methods. *J. Phys. Chem. B* 106: 334-339
- [74] Hsu Ch-P., Lee K-M., Huang J. T-W., Lin Ch-Y., Lee Ch-H., Wang L-P., Tsai S-Y., Ho K-Ch. (2008) EIS analysis on low temperature fabrication of TiO₂ porous films for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta.* 53: 7514-7522

- [75] Kern R., Sastrawan R., Ferber J., Stangl R., Luther J. (2002) Modelling and interpretation of electrical impedance spectra of dye sensitized solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochim. Acta.* 47: 4213-4225
- [76] Yun T.K., Cheon J.H., Bae J.Y., Ahn K-S., Kim J.H. (2012) Enhanced electron lifetime on nitrogen-doped TiO₂ films for dye-sensitized solar cells. *J. Nanosci. Nanotechol.* 12: 3305-3308
- [77] Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Mora-Seró I., García-Belmonte G., Giménez S. (2009) Electron Lifetime in dye-sensitized solar cells: theory and interpretation of measurements. *J. Phys. Chem. C* 113: 17278-17290
- [78] Barsoukov E., Macdonald J.R., (2005) Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications. Segunda edición, John Wiley& Sons Ltd. West Sussex, England pp 296-323
- [79] Luque A., Hegedus S. (2003) Handbook of photovoltaic science and engineering. Primera edición, John Wiley& Sons Ltd. West Sussex, England pp 92-95
- [80] Soga T. (2006) Nanostructured materials for solar energy conversión. Primera edición Elsevier, Amsterdam. pp 3-42
- [81] Wurfel P. (2005) Physics of solar cells. Primera edición, WILEY-VCH Verlag, Weinheim. pp 137-151

Capítulo 2

Metodología Experimental

De acuerdo con los resultados obtenidos por Lara-Romero y Col (2011)^[1] en el crecimiento de nanotubos de carbono multipared perpendiculares al sustrato por rocío pirolítico, se propone una metodología similar para el crecimiento de NTC sobre sustratos de acero inoxidable 304 debido a su alto contenido de Fe y Ni, metales que son bien conocidos como catalizadores para el crecimiento de NTC. Se intenta funcionalizar el NTC con TiO_2 para generar una estructura núcleo/coraza NTC/ TiO_2 como la propuesta por Kamat y col. en 2007.^[2] Esta arquitectura intenta aprovechar las propiedades eléctricas intrínsecas del NTC para promover un mejor transporte de los electrones fotogenerados en las matrices obtenidas. Las matrices se sinterizan a 400 y 550°C para determinar el efecto de una arquitectura núcleo/coraza (NTC/ TiO_2) y una de tubos o cintas de TiO_2 dopado con carbono ($\text{TiO}_2\text{:C}$) en los electrodos sensibilizados con Bi_2S_3 por depósito por baño químico.

2.1 Síntesis de nanotubos de carbono por rocío pirolítico

Para la síntesis de NTC por rocío pirolítico se prepara una solución de ferroceno (98% Aldrich) disuelto en Aguarras (85% α -pineno 15% β -pineno) con una concentración de 0.2 mol de Fe.^[3] El sistema para la síntesis de NTC (Figura 2.1) consiste en un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro interno y 600 mm de longitud, acoplado a un nebulizador médico en un extremo. El tubo de cuarzo colocado dentro del horno tubular (Thermolyne F21125) se calienta a 800°C. Una vez que la temperatura del horno se encuentra estable, se inyecta lentamente al nebulizador la mezcla previamente preparada y el gas de arrastre (N_2 99.999% Praxair) rocía diminutas gotas de la mezcla de ferroceno/aguarrás/ N_2 hacia el interior del tubo cuarzo hasta que se agote la solución precursora; el flujo de N_2

se regula con un medidor de flujo másico y todo el dispositivo se encuentra dentro de una campana de extracción.

Una vez terminado el proceso se deja enfriar el horno durante 60 minutos con un flujo mínimo de N_2 , con el fin de evitar la entrada de aire y la combustión de los NTC como efecto de la temperatura. Los nanotubos de carbono obtenidos, son retirados de las paredes del tubo de cuarzo y recolectados. El material recolectado (aprox. 800 mg/ 25 ml de solución) se somete a reflujo con ácido nítrico concentrado (Sigma-Aldrich 70%) durante 12 hrs. El proceso de lixiviación tiene como finalidad retirar los remanentes de Fe del catalizador y las partículas de carbono amorfo, además de funcionalizar la superficie del nanotubo con grupos oxigenados como el OH y COOH^[1,3]



Figura 2.1. Arreglo experimental para la síntesis de nanotubos de carbono multipared por rocío pirolítico.

2.1.1 Crecimiento de NTC directamente sobre sustratos de acero inoxidable 304

Para proporcionar una buena adherencia en los contactos, la intención inicial del proceso de fabricación de matrices de NTC fue el crecimiento directo de los NTC sobre la superficie del acero inoxidable 304 por rocío pirolítico, usando aguarrás como fuente de carbono. Para ello se propuso una metodología que implicó retirar la capa pasiva de óxido de cromo de la superficie del acero, dejando expuesta una película de cloruro férrico, la cual actúa como catalizador para el crecimiento de los NTC.^[4] En una segunda fase de la experimentación, siguiendo el mismo proceso de pasivación se adicionó una cantidad determinada de ferroceno (similar a la reportada en la metodología anterior) y se realizó el mismo proceso de rocío pirolítico.

La Tabla 2.1 presenta la matriz formulada para el control de los experimentos. Las variables son: temperatura de síntesis, tiempo de rocío y velocidad de la fase móvil. Se fijó la concentración de ferroceno que se utilizaría como catalizador en la segunda parte de los experimentos.

Tabla 2.1. Variables a optimizar durante la experimentación.

Variable	1	2	3
T de síntesis (°C)	700	800	900
Flujo de fase móvil (L/min)	1.6	3.0	5.0
Duración de rocío (s)	60	180	300
Conc. de catalizador (mol)	0.2	0.2	0.2

La metodología empleada para el crecimiento es la siguiente:

- Corte de sustratos de acero inoxidable 304 con área de 7.5 cm² (1.5 x 5.0 cm)
- Limpieza de los sustratos lavándolos con jabón neutro y enjuagándolos con abundante agua destilada. Posteriormente se someten a ultrasonido (Cole-

Parmer 8892) en isopropanol grado técnico (Reasol) durante 15 minutos y finalmente se lavan con etanol (Hycel 94-96 GL) y se secan con una pistola de aire caliente.

- Se realiza el etching del sustrato de acero inoxidable 304 con HCl (Fermont 35-38% wt) durante 10 minutos, para eliminar la capa de óxido de cromo.
- Se inicia la inyección de un flujo moderado de N₂ al interior del tubo de cuarzo, con la finalidad de crear una atmosfera inerte.
- Se Introducen 3 de los sustratos previamente pasivados al interior del tubo de cuarzo y se inicia el calentamiento.
- Una vez alcanzada la temperatura de síntesis se incrementa la velocidad de la fase móvil y se esperan un par de minutos en lo que la temperatura se estabiliza nuevamente.
- Se inyecta lentamente la fuente de carbono (con o sin catalizador) procurando mantener el nebulizador con un volumen de 0.5 -1 ml, y se realiza el rocío por el lapso deseado.
- Una vez transcurrido el lapso de rocío y agotado el contenido del nebulizador, se apaga el horno y se mantiene un flujo moderado de N₂ hasta que se alcanzan los 250°C.

2.1.2 Depósito de película de NTC por medio de spray coating

Además del procedimiento anterior, donde se intentaba el depósito directo de los NTC sobre el sustrato conductor, se realizó el depósito de películas de NTC sobre acero inoxidable 304 y FTO (TEC7), con la finalidad de tener un mejor control en cuanto a la cantidad de carbono depositado sobre la superficie de los sustratos. La metodología se describe a continuación.

- Corte de sustratos de acero inoxidable 304 y FTO con área de 6.25 cm² (2.5 x 2.5 cm)
- Limpieza de los sustratos lavándolos con jabón neutro y enjuagándolos con abundante agua destilada. Posteriormente se someten a ultrasonido en

isopropanol grado técnico durante 15 minutos y finalmente se lavan con etanol y se secan con una pistola de aire.

- Se prepara una dispersión de NTC en isopropanol grado técnico, con una concentración de 1 mg/ml en ultrasonido durante 3 h.
- Se aplica una capa bloqueadora de TiO_2 sol-gel a los sustratos limpios mediante 2 ciclos de dip-coating pH ~ 7
- Se realiza el depósito de la película de NTC por spray coating a 3 sustratos (15 cm^2), sobre una parrilla a 95°C aplicando movimientos uniformes en dirección horizontal y vertical para tener espesor constante y una densidad de NTC de 0.66 mg cm^{-2} .
- Los electrodos se secan durante 1 h a 120°C con la finalidad de eliminar todos los remanentes de isopropanol.

2.2 Síntesis de matrices NTC/ TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$ mediante funcionalización de NTC con TiO_2

Para generar las matrices porosas de NTC/ TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$, se funcionalizaron las películas de NTC con TiO_2 mediante el método de depósito por inmersión (dip coating) en un baño de sol-gel. La solución precursora con pH = 0 con composición molar de 0.0246:1:0.308:0.084 [$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$:IPA:H₂O:HCl] se preparó de la siguiente manera:

- Se colocan en un vaso de precipitado de 250 ml, 84 ml de isopropanol (JT Baker 99.9%) y se agregan 8 ml de HCl concentrado, se agita la solución durante 3 minutos.
- Se procede a agregar gota a gota (con agitación continua) 8 ml de isopropóxido de Ti (Aldrich 98%), durante el proceso la solución adquiere un tono amarillento, la agitación continua durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo la solución se reserva en un frasco ámbar a 5°C .

Debido a la reactividad del acero inoxidable con el HCl, se optó por reducir la cantidad de ácido en la solución para reducir el efecto corrosivo del ácido sobre el sustrato. Se preparó entonces una solución con pH ~ 7 se agregó únicamente 0.1 ml de HCl concentrado a la formulación del punto anterior. La composición molar de la solución precursora fue: 0.225:1:0.0004:0.0001 [Ti(OPrⁱ)₄:IPA:H₂O:HCl]. Se realizaron 10 inmersiones por muestra con una velocidad de 30 mm/min, con 5 segundos de pausa en inmersión y 5 minutos de secado a 400 y 450°C entre cada inmersión.^[5] Al final del proceso se horneó la muestra a 400°C (NTC/TiO₂) y 550°C (TiO₂:C) por 60 minutos, para observar la influencia de la temperatura de sinterizado en la morfología y las propiedades electroquímicas de los electrodos.

La solución sol-gel pH =1 se empleó cuando se funcionalizaron las películas de NTC depositadas sobre FTO, donde no existe influencia aparente del ácido sobre el sustrato.

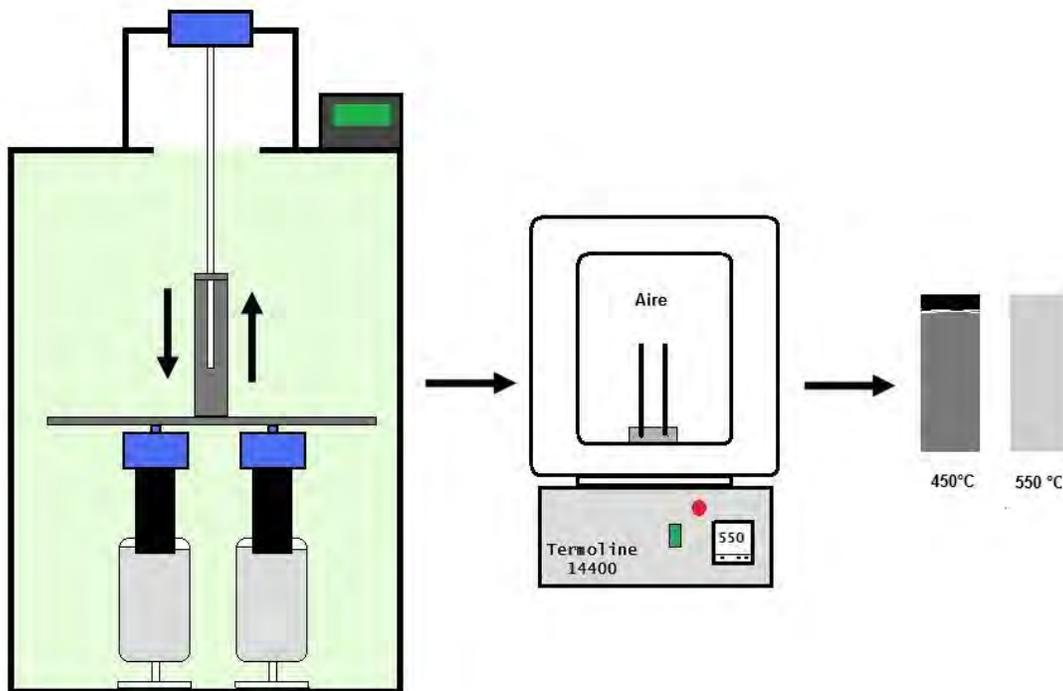


Figura. 2.2. Esquema del proceso de funcionalización de películas de nanotubos de carbono con TiO₂ por dip-coating.

2.3 Sensibilización de las matrices NTC/TiO₂ y TiO₂:C con Bi₂S₃ por CBD

Para la preparación de los fotoánodos de la celda solar sensibilizada con calcogenuro semiconductor, las matrices de NTC/TiO₂ y TiO₂:C se sensibilizaron con Bi₂S₃ mediante depósito por baño químico (CBD). Se analizó la influencia de la temperatura en el tamaño de partícula y la velocidad de depósito del sensibilizador sobre las matrices porosas de óxido de titanio. Se probaron 2 temperaturas de síntesis (5 y 25 °C) y 3 diferentes lapsos de depósito 6, 12 y 18 h para T = 5°C y 1, 3 y 6 h para T = 25°C. El procedimiento para preparar las soluciones precursoras de Bi³⁺ y S²⁻ se presenta a continuación.

- Se preparan 200 ml de una solución de Trietanolamina (Fermont 99.99%) y agua desionizada al 50% en volumen.
- Se agregan 23.76 g de Bi(NO₃)₃ * 5H₂O a 50 ml de la solución 50% de TEA y se mantienen en agitación hasta obtener una solución cristalina y posteriormente se aforan a 100 ml para obtener una concentración de Bi³⁺ de 0.5 M.
- Se prepara una solución 1 M de tioacetamida (Spectrum 99.6%) disolviendo 7.52 g en agua desionizada y se mantiene en agitación durante 30 minutos y se afora a 100 ml

Un baño químico de 100 ml se prepara mezclando 10 ml de solución 0.5 M de Bi(NO₃)₃ con 8 ml de solución 50% TEA y manteniendo la agitación, se agregan 78 ml de agua desionizada, finalmente cuando se han integrado todos los reactivos, se introducen las matrices a sensibilizar y se agrega gota a gota 4 ml de solución 1 M de TAA. El baño se cubre para mantenerlo en oscuridad durante el tiempo requerido. Cuando la temperatura de depósito es de 5°C, el baño se introduce en el refrigerador aislado de cualquier posible contaminación. Una vez concluido el lapso del baño, las matrices sensibilizadas se lavan con etanol 96 GL y se secan en oscuridad a temperatura ambiente, durante 5 h. El tratamiento térmico se

efectúa en un horno de vacío a 200 mTorr durante 1 h, con la finalidad de retirar la cantidad de azufre necesaria para que el sensibilizador quede dopado tipo n. En la Figura 2.3 se presenta un esquema del proceso.

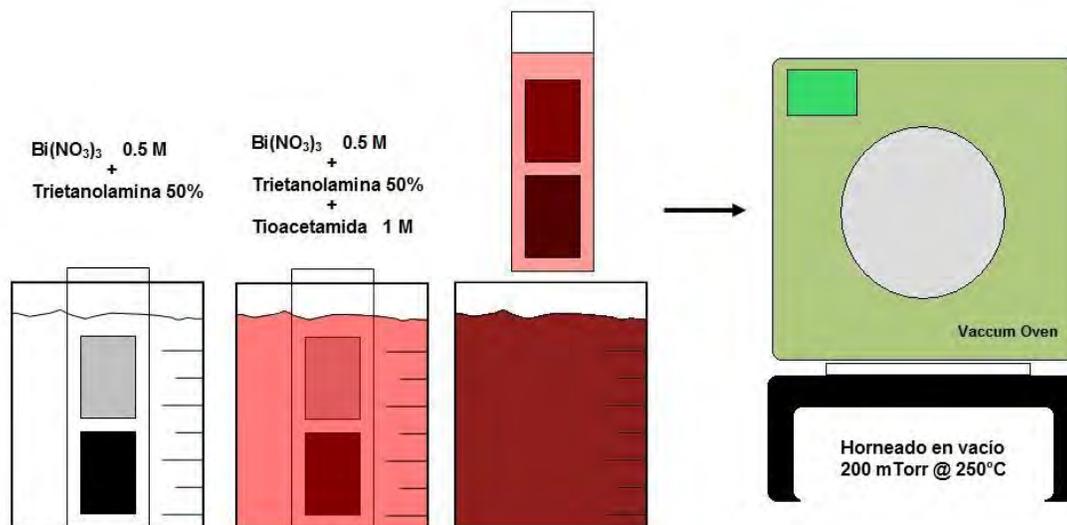


Figura 2.3. Esquema del proceso de baño químico para la sensibilización de matrices de TiO_2 .

2.4 Sensibilización de matrices $\text{TiO}_2\text{:C}$ con Bi_2S_3 y PbS por SILAR

Los resultados preliminares de la caracterización de las matrices de $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas con Bi_2S_3 mediante baño químico demostró que, a los tiempos elegidos de baño, ocurría la saturación y formación de una película compacta de calcogenuro sobre toda la superficie del electrodo, Se optó entonces por usar la técnica de SILAR para el depósito adecuado de nanopartículas de los calcogenuros sobre la superficie de la matriz sin llegar a la saturación de la misma. Para ello se eligieron como sensibilizadores Bi_2S_3 y PbS , la elección del segundo semiconductor es debido a que es un material con el que se han obtenido altas eficiencias en celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos. Se realizaron 5 ciclos para el Bi_2S_3 y 3 para el PbS , además de 2 ciclos de ZnS para ambas muestras.

Las soluciones empleadas para el depósito de los puntos cuánticos de Bi_2S_3 , PbS y la capa pasivadora de ZnS por SILAR es el siguiente:

Para el Bi_2S_3

- Se disuelven 1.16 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en 80 ml de una solución 2 M de HNO_3 (Aldrich 70% wt). Esto nos proporciona una concentración de 0.03 M de Bi^{3+} en la solución.
- Se prepara una solución de 1.2 g de Na_2S en 100 ml agua desionizada (concentración 0.05 M).
- Se realiza el depósito de los puntos cuánticos como se muestra en el esquema de la Figura 2.4.

Para el PbS

- Se disuelven 0.95 g de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Fermont 98%) en una solución 50% volumen de etanol grado reactivo (Sigma-Aldrich 99.99%). Esto nos proporciona una concentración de 0.05 M de Pb^{2+} en la solución.
- Se prepara una solución de 1.2 g de Na_2S en 100 ml de una solución 50% en volumen de etanol en agua desionizada (concentración 0.05 M).
- Se realiza el depósito de los puntos cuánticos como se muestra en el esquema de la Figura 2.4.

Para el ZnS

- Se disuelven 0.55 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Fermont 98%) en agua desionizada para obtener una solución 0.05 M de Zn^{2+} .
- Se prepara una solución de 1.2 g de Na_2S en 100 ml agua desionizada (concentración 0.05 M).
- Se realiza el depósito de los puntos cuánticos como se muestra en el esquema de la Figura 2.4.

Una vez que se efectuó el depósito de los puntos cuánticos y la capa pasivadora, los electrodos sensibilizados se reservan en obscuridad hasta el momento en que se vayan a efectuar las pruebas electroquímicas.

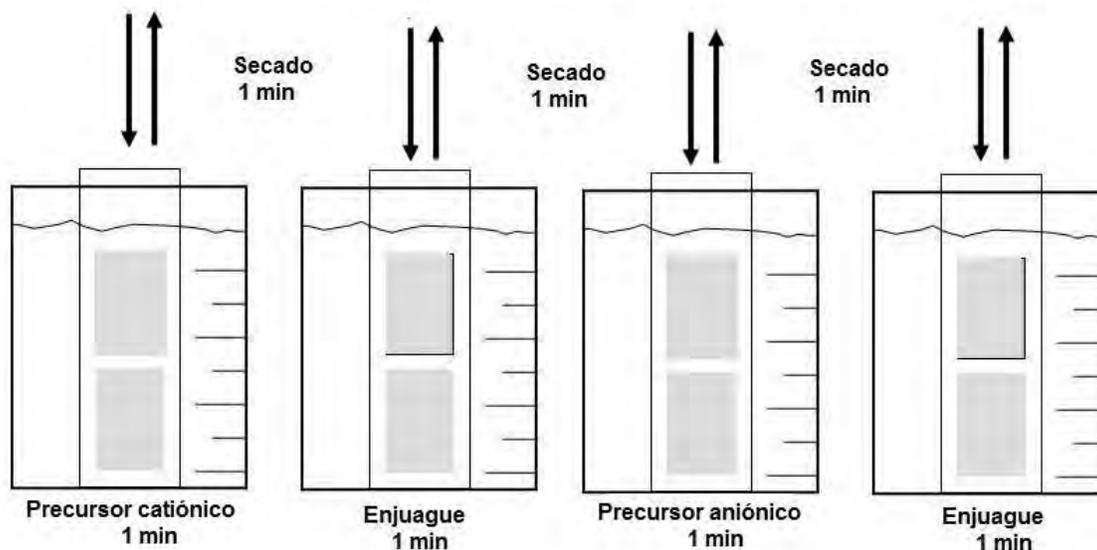


Figura 2.4. Esquema del procedimiento de depósito de puntos cuánticos de calcogenuros semiconductores sobre la matriz de $\text{TiO}_2\text{:C}$ por SILAR.

2.5 Preparación del electrolito

Para llevar a cabo la caracterización electroquímica de las matrices de NTC/TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas con sulfuro de bismuto y sulfuro de plomo es necesario contar un electrolito que contenga el par redox $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$, para ello se prepara una solución con la siguiente composición:

- 0.2 mol de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%)
- 0.2 mol de S (Fermont 99.9%)
- 0.02 mol de NaOH (Riedel-DeHaen 99%)
- 200 ml de Agua Desionizada.

La solución se prepara en un matraz erlenmeyer negro para evitar alguna interacción con la luz, y se burbujea nitrógeno durante todo el proceso para retirar el oxígeno que pudiera reaccionar con el par redox. La agitación se mantiene durante 8 horas. El electrolito preparado se conserva a temperatura ambiente resguardado de la luz, para evitar su degradación.

2.6 Caracterización de fotoánodos sensibilizados con Bi_2S_3

En cada una de las etapas de síntesis de los materiales se caracterizaron morfológica y estructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Hitachi s-5000) y microscopía electrónica de barrido acoplada a equipo de análisis de dispersión de rayos X (Hitachi SU1510 y JEOL 100C). Para determinar el espesor de las películas se emplearon los perfilómetros Alpha Step 100 y Stylus XP-200. La estructura cristalina y el tamaño de partícula se determinaron por medio de difracción de rayos X (Rigaku DMAX 2200). La caracterización óptica de los electrodos se realizó a través de espectroscopía de UV-vis usando un espectrofotómetro Shimadzu UV3101PC. Para la caracterización electroquímica se emplearon los potenciostatos BAS CV 50, Gramry PC14 y Autolab AUT84897.

2.7 Arreglo experimental para la caracterización fotoelectroquímica de los fotoánodos

Para la caracterización fotoelectroquímica de las matrices de NTC/TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{C}$ sensibilizadas con Bi_2S_3 y con puntos cuánticos de Bi_2S_3 y PbS se emplea una celda de 3 electrodos con ventana de cuarzo. Se utiliza un sistema electroquímico BAS CV50 acoplado a un arreglo consistente en una lámpara comercial de Tungsteno-Halógeno (Lumiaction JDR-C 130V 100W), filtro de infrarrojo (Newport 61945) y un monocromador manual (Oriel 77250). Como electrodo de referencia se emplea Ag/AgCl (234 mV vs NHE) y una barra de grafito como contra

electrodo. La Figura 2.5, muestra la imagen del arreglo para la caracterización fotoelectroquímica.

Usando este arreglo se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica en oscuridad e iluminación pulsada, determinación del posicionamiento de la banda de conducción y caracterización de la respuesta espectral para las matrices sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS .

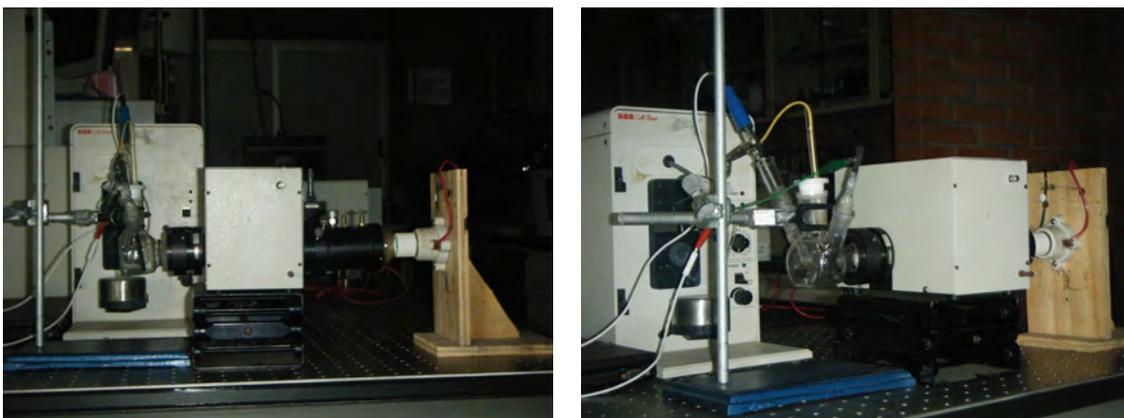


Figura 2.5. Imágenes del arreglo para la caracterización fotoelectroquímica de los fotoánodos sensibilizados con Bi_2S_3 .

2.8 Armado de celdas solares sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS

Para el armado de las celdas solares sensibilizadas, se realizó un ensamble entre el fotoánodo sensibilizado con Bi_2S_3 , usando como separador una película de parafilm, con un orificio de 0.5 cm de diámetro, una gota de electrolito de polisulfuros 0.25 M y como contra electrodo se empleó un FTO con una capa de nanotubos de carbono multipared de 0.1 mg cm^{-2} . Como prensas se usaron sujetadores de documentos de tamaño adecuado para la celda se presenta un diagrama en la Figura 2.6.

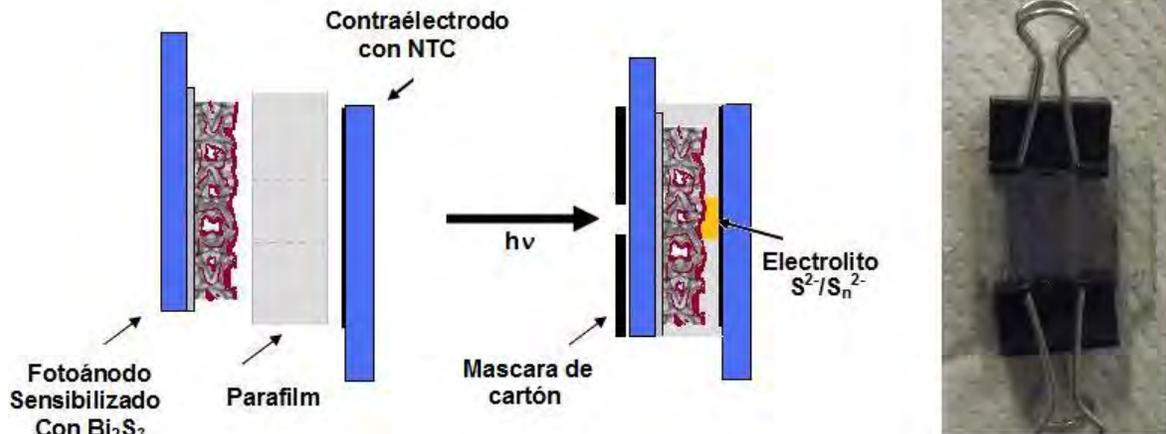


Figura 2.6. Diagrama del ensamble de las celdas solares sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS , la máscara de cartón solo se emplea para las mediciones de curva J-V.

Referencias

- [1] Lara-Romero J., Calva-Yáñez J.C., López-Tinoco J., Alonso-Nuñez G., Jiménez-Sandoval S., Paraguay-Delgado F. (2011) Temperature effect on the synthesis of multi-walled carbon nanotubes by spray pyrolysis of botanical carbon feedstocks: Turpentine, α -pinene and β -pinene. Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruc. 19: 483-496
- [2] Kongkanand A., Martinez Dominguez R., Kamat P.V. (2007) Single wall carbon nanotubes scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons. Nanolett 7(3): 676-680
- [3] Calva Yáñez Julio Cesar. (2008) Optimización de temperatura de síntesis de NTC por pirólisis de α y β pineno y su uso como soporte de nanopartículas catalíticas. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. Tesis de Maestría.
- [4] Masarapu Ch., Wei B. (2007) Direct growth of aligned carbon nanotubes on treated stainless steel substrates. Langmuir 23: 9046-9049
- [5] Sánchez Tizapa M. (2010) Sensores basados en composites de nanotubos de carbono: comparación de desempeño de diodos Schottky y de resistores. Centro de Investigación en Energía UNAM. Tesis de doctorado.

Capítulo 3

Caracterización estructural y fotoelectroquímica de matrices de NTC-TiO₂ y sensibilizadas con Bi₂S₃

La optimización de las celdas solares sensibilizadas con semiconductores de calcogenuros de metales en forma de puntos cuánticos o películas extremadamente delgadas, requiere la elaboración matrices de TiO₂ con arquitecturas adecuadas que efficienten el transporte y colección de los portadores fotogenerados/inyectados en el seno del óxido semiconductor. La integración de nanotubos de carbono a las películas de TiO₂ en forma de agregados en compositos es una alternativa explorada recientemente, aprovechando la presencia de los nanotubos para coleccionar y facilitar el transporte en la película de TiO₂. Otra alternativa es la formación de estructuras núcleo/coraza de NTC/TiO₂ y así aprovechar el transporte balístico de los electrones en el nanotubo. El Bi₂S₃ es un semiconductor de calcogenuro de metal, adecuado para sensibilizar este tipo de matrices debido a sus propiedades opto-electrónicas, el Bi₂S₃ es amigable con el medio ambiente y el bismuto es un elemento relativamente abundante en México. Baño químico es una técnica ideal para la sensibilización de este tipo de matrices, debido al control que se tiene sobre la velocidad de reacción/deposito del calcogenuro. Como resultado se pretende mejorar el desempeño fotoelectroquímico de los electrodos sensibilizados como consecuencia del incremento en área y mejora en el transporte. A continuación se muestran los resultados más relevantes, publicados ya en el Journal of solid state electrochemistry. ^[1]

3.1 Caracterización estructural

Las condiciones optimizadas para la síntesis de matrices de NTC funcionalizadas con TiO₂ sobre sustratos de acero inoxidable 304 se presentan en la Tabla 3.1. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FE-

SEM) muestran el crecimiento aleatorio de nanotubos de carbono sobre la superficie del acero inoxidable 304. El diámetro externo de los tubos varía en un rintervalo de 40- 80 nm (Figura 3.1a). El análisis termogravimétrico en aire de los NTC sintetizados (Figura 3.1b) muestra que no hay pérdida de peso antes de 450°C. Cuando la matriz es tratada térmicamente a 400°C, se intuye la formación de una estructura núcleo/coraza (Figura 3.2a), donde el NTC se encuentra cubierto totalmente por partículas de TiO₂. Cuando la temperatura de sinterización es de 550°C, la microestructura núcleo/coraza se transforma en una estructura tipo cintas de TiO₂ dopadas con C debido a la combustión de los nanotubos en la estructura (Figura 3.2b).

Tabla 3.1. Parámetros experimentales para el depósito de NTC multipared por rocío pirolítico y la posterior funcionalización con TiO₂

Parámetro	Valor
Temperatura	800 °C
Flujo de N ₂	5 L min ⁻¹
Tiempo de rocío	6 min
Conc. de ferroceno	0.2 M
pH de la solución de sol-gel	7

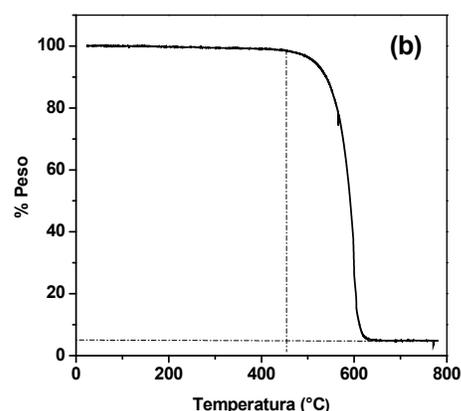
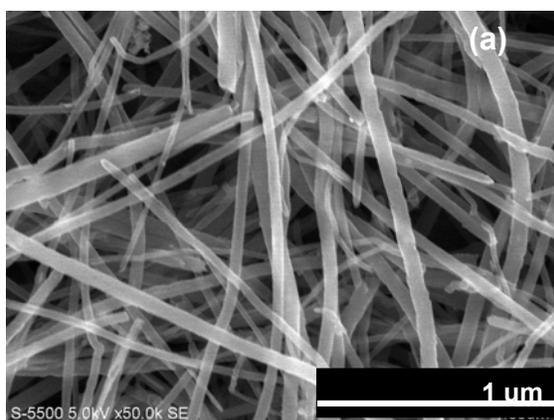


Figura 3.1. (a) Imagen de FE-SEM de la película de NTC multipared crecida sobre acero inoxidable 304, (b) análisis termogravimétrico de los NTC en aire.

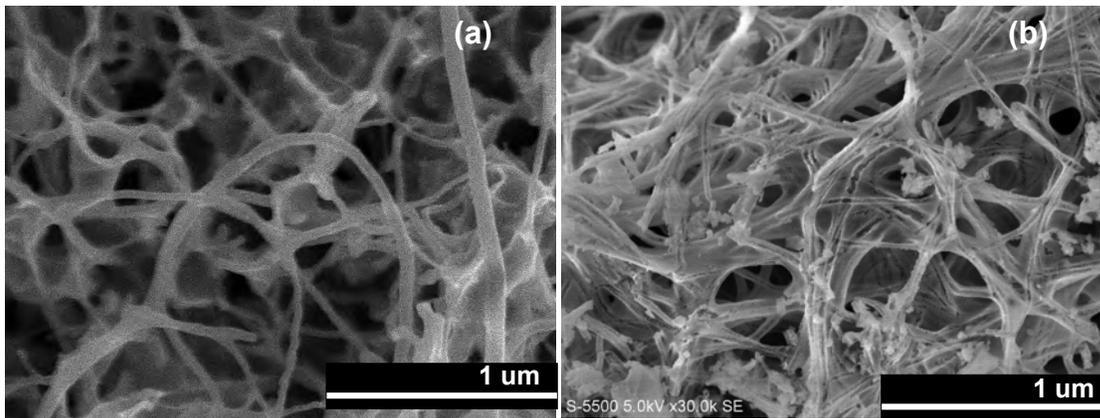


Figura 3.2. Imágenes de FE-SEM de películas de NTC funcionalizadas con TiO_2 . Morfología como función de la temperatura de sintetizado: (a) 400°C y (b) 550°C .

Un análisis más detallado de la matriz sinterizada a 550°C se hace en la imagen 3.3a-b. A una mayor magnificación es posible observar el núcleo vacío y la coraza abierta, producido por la combustión de los nanotubos de carbono. La película $\text{TiO}_2:\text{C}$ está compuesta por aglomerados de nanopartículas elípticas con diámetro en el intervalo de 13 - 16 nm, que concuerda con el análisis de difracción de rayos X reportado más adelante. El espesor de la coraza de TiO_2 se estima en 20 nm aproximadamente.

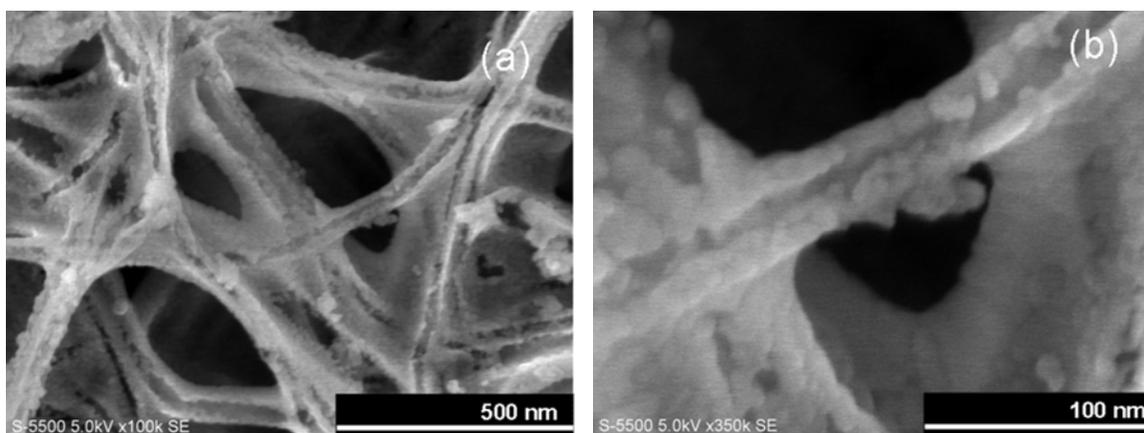


Figura 3.3. Imágenes de FE-SEM de la matriz sinterizada a 550°C , (a) vista superior, (b) magnificación mostrando los aglomerados de partículas formando la coraza.

La Tabla 3.2 presenta el análisis de dispersión de rayos X (EDS ó EDAX) para la película de NTC crecida sobre acero inoxidable y para las matrices NTC/TiO₂ y TiO₂:C. Se muestra también las relaciones C/Ti y O/Ti obtenidas de la inspección de varias muestras, con la finalidad de evaluar el contenido de carbono que permanece como dopante en la matriz TiO₂:C. Los valores también son útiles para validar la formación de otros óxidos debido a la oxidación del sustrato. La relación C/Ti en la matriz NTC/TiO₂ es de 15 y decrece hasta 1.5 en el electrodo TiO₂:C. La relación O/Ti en ambos casos es mayor que 2 lo que indica la oxidación del sustrato durante el tratamiento térmico, produciendo óxidos de Cr y Fe, además de la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbono.

Tabla 3.2. Resultados de EDS para las películas de NTC multipared, NTC/TiO₂ y TiO₂:C depositadas sobre sustratos de acero inoxidable.

Elemento	Acero/NTC	NTC/TiO ₂	TiO ₂ :C
% C	76	51	12
% O	3	18	46
% Ti	-	3	8
% Cr	4	6	9
% Fe	15	20	23
% Ni	2	2	2
C/Ti	-	15 ± 2	1.5 ± 0.5
O/Ti	-	5.5 ± 0.5	5.5 ± 0.5

El análisis de los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las matrices elaboradas confirma la presencia de NTC en los materiales tratados a 400 °C y la ausencia de NTC a 550°C. En la Figura 3.4 se observa que los materiales tratados a 400°C muestran la presencia de la señal de carbono con el plano (002) en 2θ = 26.4°, característica de los planos grafitizados del NTC. A esta temperatura también se observa el pico principal de TiO₂ (101) fase anatasa que se definió mejor a 550°C. El tamaño promedio de cristal para las muestras sintetizadas se determinó aplicando la ecuación de Scherrer a los picos de difracción. Se obtiene un tamaño de cristal de 13 nm y 17 nm para las muestras sinterizadas a 400 y

550°C respectivamente, tomando en consideración los picos del plano (004) de anatasa y así evitar la interferencia del carbono en el plano principal.

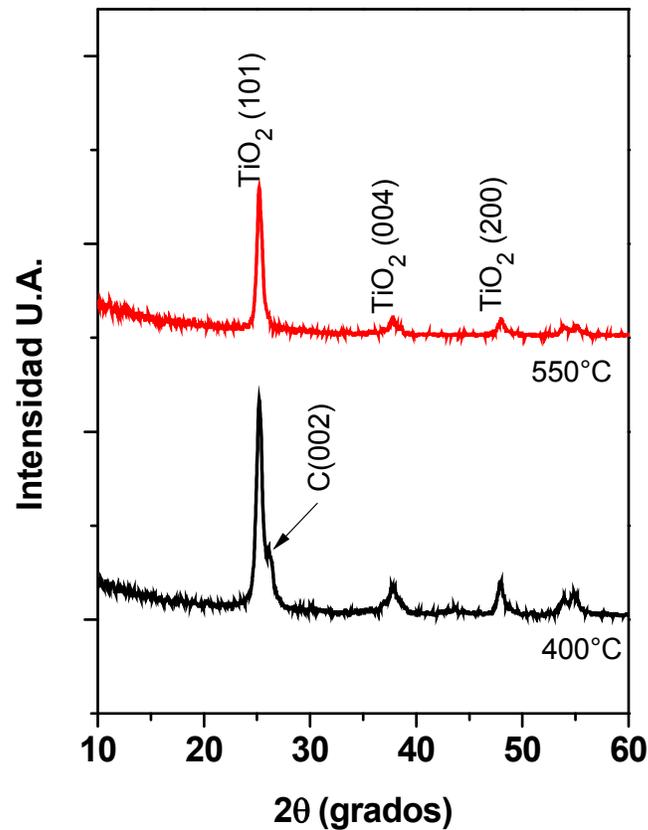


Figura 3.4. Patrones de difracción de rayos X de electrodos NTC-TiO₂ a las diferentes temperaturas de sinterización: 400°C y 550°C.

La morfología de los electrodos después de la sensibilización con Bi₂S₃ por baño químico se muestra en la Figura 3.5. Las imágenes de SEM indican que en ambos materiales NTC/TiO₂ y TiO₂:C, el espesor de la película sensibilizadora de Bi₂S₃ se incrementa con la duración del depósito, siendo relativamente delgada a 3 h de depósito (60 nm), y reduciendo de manera significativa la porosidad en las matrices sensibilizadas durante 6 h (145 nm), lo cual disminuye el área de interacción e inhibe la penetración del electrolito hacia el interior de la matriz porosa.

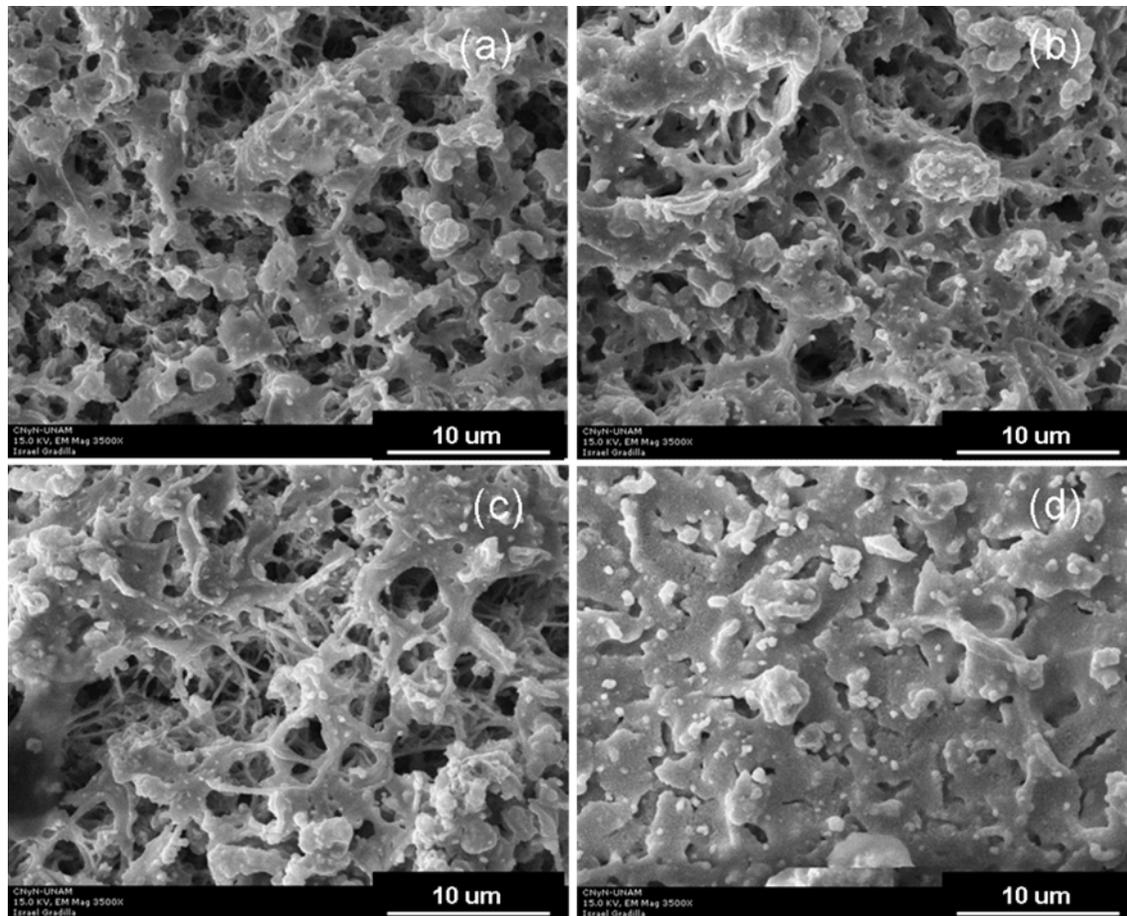


Figura 3.5. Imágenes de SEM de los electrodos sensibilizados con Bi_2S_3 como función de la temperatura de sinterizado y la duración de depósito de Bi_2S_3 . (a) $\text{NTC}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 3h, (b) $\text{NTC}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 6h, (c) $\text{TiO}_2:\text{C}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 3h, (d) $\text{TiO}_2:\text{C}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 6h

La composición elemental de estos electrodos se presenta en la Tabla 3.3. Para evitar la interferencia del sustrato de acero inoxidable, las películas fueron raspadas y analizadas como polvos. Se hace notar que la relación O/Ti es significativamente mayor que 2 en los polvos de $\text{NTC}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$, mientras que en las matrices de $\text{TiO}_2:\text{C}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ es apenas mayor que la relación estequiométrica de 2, confirmando la presencia de grupos funcionales oxigenados en la estructura núcleo/coraza de la matriz NTC/TiO_2 . Las desviaciones estándar de los valores para las relaciones O/Ti y S/Bi se obtuvieron después de analizar varias muestras y diferentes secciones de la película.

Tabla 3.3. Resultados de EDS para polvos de NTC/TiO₂/Bi₂S₃ y TiO₂:C/Bi₂S₃ como función del tiempo de depósito.

Elemento	NTC/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ 63 ± 2 nm (3h)	NTC/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ 145 ± 5 nm (6h)	TiO ₂ :C/Bi ₂ S ₃ 63 ± 2 nm (3h)	TiO ₂ :C/Bi ₂ S ₃ 145 ± 5 nm (6h)
% Ti	16	20	27	26
% O	69	52	63	59
% Bi	8	13	5	8
% S	7	15	5	7
Relación O/Ti	4.0 ± 0.5	2.6 ± 0.5	2.2 ± 0.5	2.2 ± 0.5
Relación S/Bi	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.02	1.0 ± 0.03

La Figura 3.6 muestra los resultados de XRD para las matrices sintetizadas, donde solo los picos asignados a las fases de anatasa y bismutinita son evidentes. Para determinar la eficiencia de la sensibilización en ambas matrices como función del lapso de depósito, la difracción combinada de TiO₂ y Bi₂S₃ en el pico a $2\theta = 25^\circ$ puede ser comparada con la difracción en $2\theta = 28.5^\circ$, donde se encuentra la difracción por los planos (211) para bismutinita. La relación $I(25^\circ)/I(28.5^\circ)$ decrece con el tiempo de depósito en ambas matrices, pero es muy similar en matrices equivalentes (por ejemplo NTC/TiO₂/Bi₂S₃ 3h y TiO₂:C/Bi₂S₃ 3h) sugiriendo una equivalencia en las eficacias de depósito en las estructuras núcleo/coraza y TiO₂:C. El tamaño de cristal de Bi₂S₃ en ambas matrices es ~21 nm.

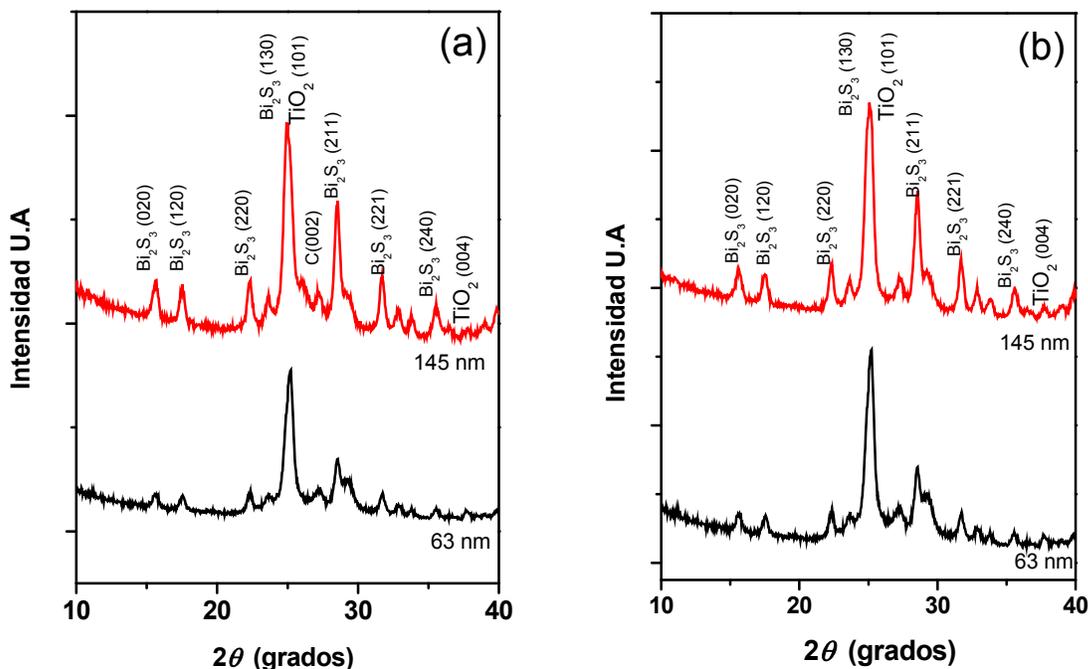


Figura 3.6. Patrones de XRD de matrices de: (a) NTC/TiO₂ y (b) TiO₂:C sensibilizadas con Bi₂S₃ depositadas durante 3 h y 6 h.

3.2 Caracterización fotoelectroquímica

La caracterización electroquímica de las matrices NTC/TiO₂ y TiO₂:C se llevó a cabo en una solución 0.1 M de Na₂SO₄. Las mediciones de voltamperometría cíclica de ambos electrodos, comparados contra los NTC crecidos sobre acero se presentan en la Figura 3.7. Con una velocidad de escaneo de 10mV s⁻¹ es posible observar un aumento de la corriente capacitiva en las películas de TiO₂ dopadas con carbono, pero no tan evidente como en aumento de la corriente pseudocapacitiva del electrodo con estructura núcleo/coraza NTC/TiO₂, principalmente en el intervalo de -0.5 a 0 V vs Ag/AgCl.

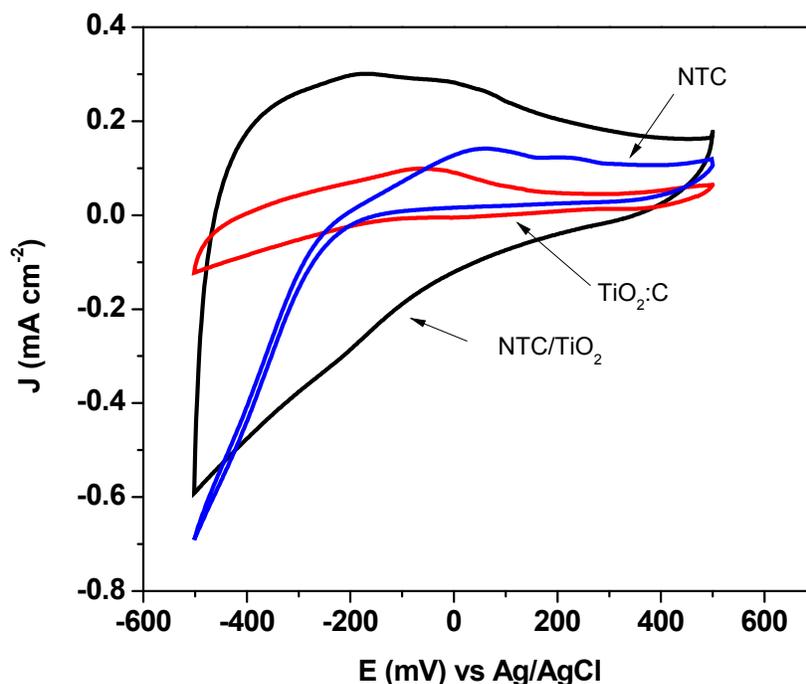


Figura 3.7. Voltamperometría cíclica en 0.1M de Na_2SO_4 de los electrodos sintetizados: NTC; NTC/ TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{:C}$.

La respuesta espectral de las matrices NTC/TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$ fue comparada contra un blanco de TiO_2 depositado sobre acero inoxidable 304. En la Figura 3.8a se observa que, el electrodo de TiO_2 dopado con carbono, presenta un rango de absorción de luz más amplio y 1.5 veces más fotocorriente en el máximo de absorción comparado con el TiO_2 sol-gel. Se observan también pequeñas señales de absorción a longitudes de onda mayores (450 y 550 nm) producidas por el efecto sensibilizador que tiene el carbono en la estructura de la matriz de $\text{TiO}_2\text{:C}$, generando estados intermedios en la brecha de energía del material.^[2] El material con estructura núcleo/coraza tiene una fotocorriente significativamente menor aun al TiO_2 sol-gel. La Figura 3.8b muestra el porcentaje de eficiencia de conversión de fotones a corriente (IPCE), donde la matriz basada en $\text{TiO}_2\text{:C}$ alcanza un valor máximo cercano al 8% a 300 nm, mientras que el porcentaje para la matriz núcleo/coraza es apenas del 4%, lo que hace suponer que el nanotubo de carbono multipared (núcleo de la estructura) en lugar de favorecer el transporte de

electrones hacia el colector, hipótesis propuesta por varios autores, promueve la acumulación de carga en las paredes internas del nanotubo y la subsecuente recombinación de portadores fotogenerados.

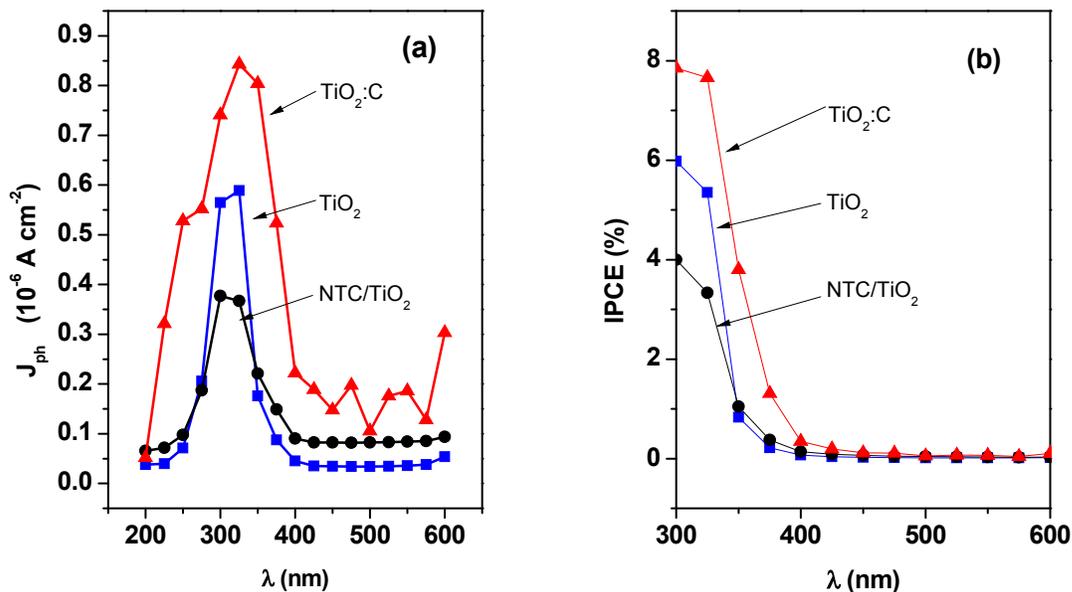


Figura 3.8. (a) Respuesta espectral y (b) %IPCE en 0.1M de Na₂SO₄ de los electrodos sintetizados: TiO₂; NTC/TiO₂; TiO₂:C.

Los valores para la brecha de energía se obtienen a partir de las ecuaciones propuestas por Di Quarto y col (1997).^[3] La ecuación (14) nos permite construir un gráfico tipo Tauc partiendo de los valores de fotocorriente medidos en la respuesta espectral y correlacionándolos con la energía del fotón incidente.

$$(J_{ph} h \nu)^n = A(h \nu - E_g^{opt}) \quad (14)$$

En la Figura 3.9 se observa que el TiO₂ sol-gel presenta su valor característico de E_g de 3.2 eV, mientras que los materiales que contienen carbono en su estructura (núcleo/coraza o dopado con carbono) tienen una E_g con transición indirecta de 2.6 eV; en el material dopado con carbono se puede extrapolar valores para la E_g de 2.25 y 2 eV, que corresponderían a estados o defectos profundos, alejados de

la banda de conducción y cercanos al nivel intrínseco del TiO_2 (Posicionamiento típico de los estados superficiales).

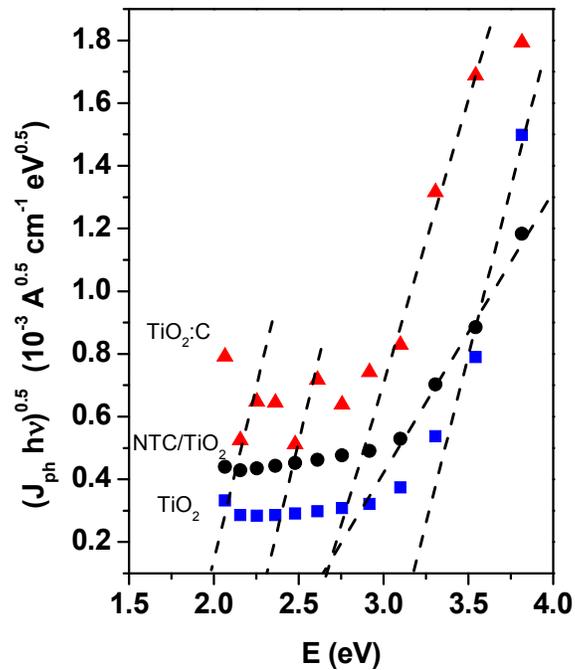


Figura 3.9. Determinación de la brecha de energía de los electrodos sintetizados: TiO_2 ; NTC/TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{:C}$.

La respuesta fotoelectroquímica de los electrodos sensibilizados se midió en una solución de polisulfuros 0.25 M. Las Figuras 3.10 y 3.11 presentan las curvas de densidad de corriente contra potencial bajo condiciones de luz pulsada a una velocidad de escaneo de 10 mV s^{-1} usando 5 s de intervalos obscuridad/iluminación. La Figura 3.10 muestra los resultados de las matrices núcleo/coraza sensibilizadas con Bi_2S_3 comparadas con películas compactas de TiO_2 sol-gel sensibilizadas a las mismas condiciones (blancos). Aparentemente los blancos muestran un incremento en la fotocorriente al incrementar la duración del depósito (Figura 3.10b) que rápidamente decae durante los ciclos de medición hasta alcanzar un valor constante similar al blanco sensibilizado durante 3 horas (Figura 3.10a). Los electrodos con una relación $\text{C/Ti} > 6$ muestran corrientes capacitivas asociadas con la acumulación de carga, además de valores de

fotocorriente similares a los blancos. Esto es, la mayor área superficial de los electrodos mesoporosos no redundó en una mayor fotocorriente. La acumulación de carga en la estructura NTC/TiO₂ induce la recombinación de los portadores de carga fotogenerados, en lugar de direccionarlos hacia el colector, que era la intención principal al usar esta estructura. Las matrices de TiO₂:C (Figura 3.11) muestran valores de densidad de fotocorriente altamente reproducibles y mayores a los reportados por los blancos. La corriente capacitiva se reduce al mínimo para la relación C/Ti < 1.5. a 0 V vs Ag/AgCl la fotocorriente de los electrodos blanco se incrementa también con el tiempo de depósito como se comentó con anterioridad. Esto sugiere que el proceso limitante no está relacionado con el espesor de la película. Se esperaba que en las matrices porosas con gran área superficial, el espesor de la capa sensibilizadora fuera en decremento de la fotocorriente dado que aumentaría la resistencia en serie. Aparentemente el coeficiente de absorción óptica del Bi₂S₃ requiere de espesores en el rango de los obtenidos con duración de 3 y 6 h de baño químico.

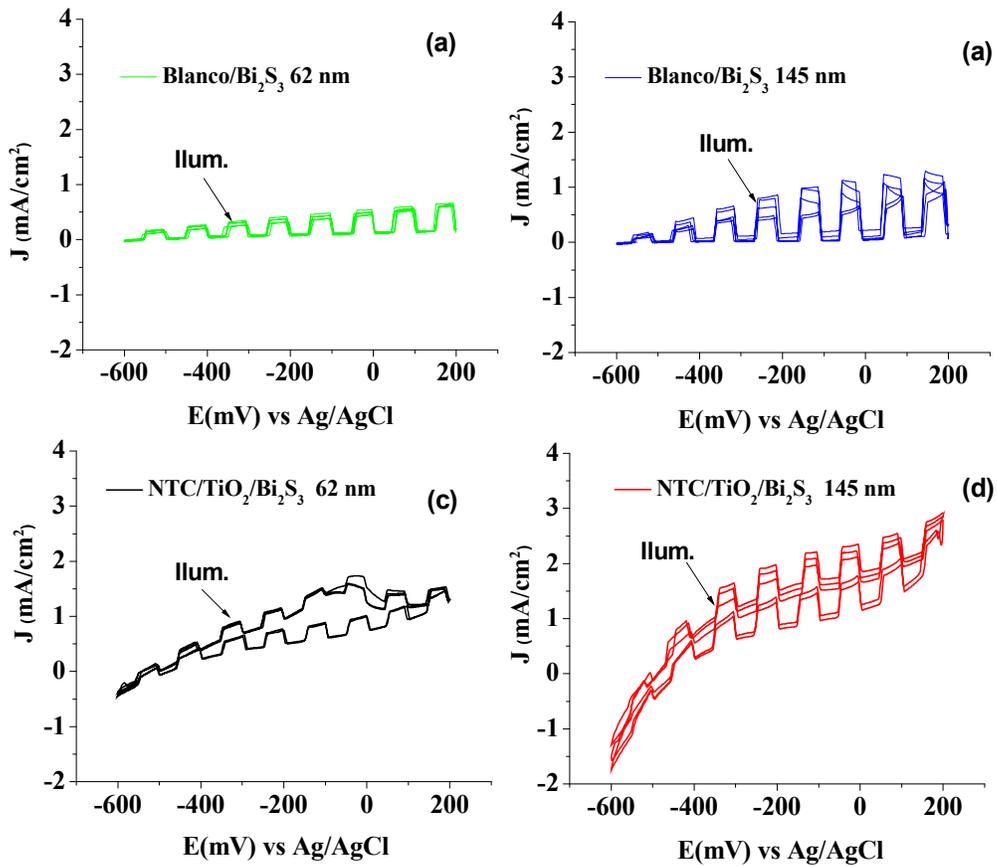


Figura 3.10. Fotorespuesta de los electrodos tratados térmicamente a 400°C sensibilizados durante 3 y 6 horas comparados con electrodos que no tienen NTC en su estructura. Respuesta en polisulfuros 0.25 M.

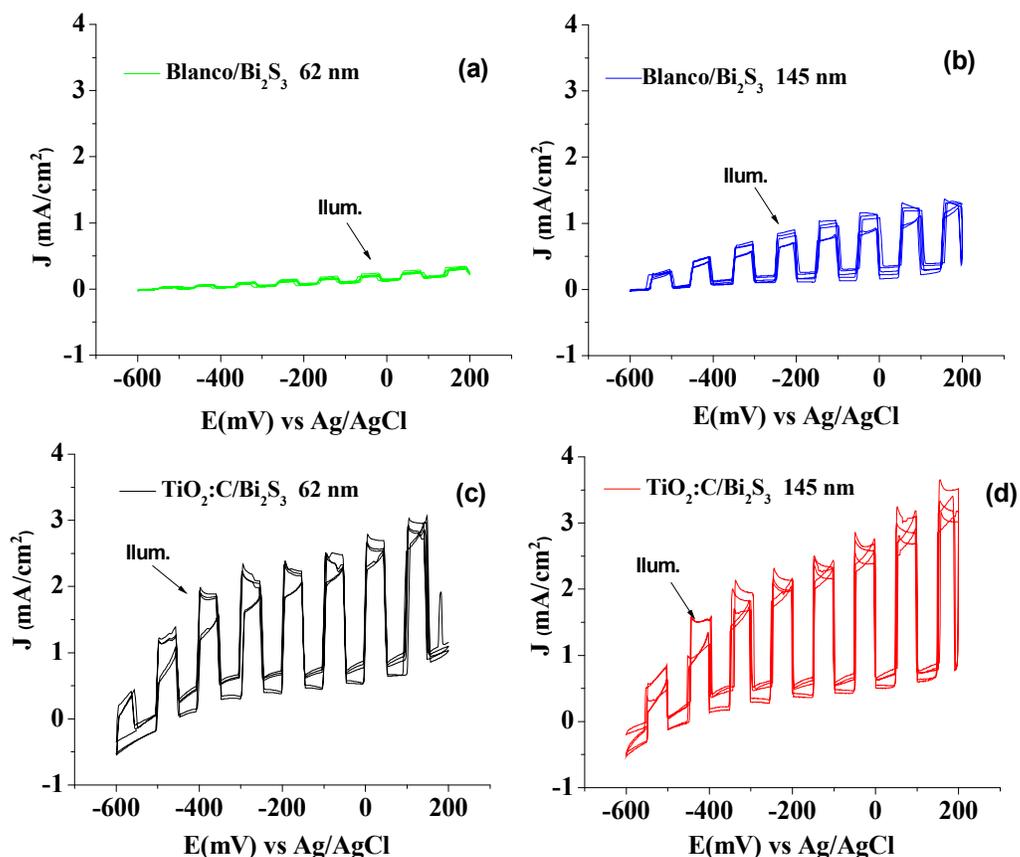


Figura 3.11. Fotorespuesta de los electrodos dopados con carbono ($\text{TiO}_2\text{:C}$) sensibilizados durante 3 y 6 horas comparados con electrodos que no tienen NTC en su estructura. Respuesta en polisulfuros 0.25 M.

De la determinación de la respuesta espectral se puede obtener información referente de los fenómenos que afectan a las matrices de TiO_2 dopadas con carbono. La medición se realizó con flujos de iluminación en el intervalo de 6 a $23 \mu\text{W cm}^{-2}$ y sin corrección de los datos por la absorción del electrolito. La Figura 3.12a muestra la respuesta espectral de las matrices $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas con Bi_2S_3 que muestra un máximo a 650 nm y es más intensa para los electrodos sensibilizados durante 3 horas en baño químico, en concordancia a las menores resistencias en serie y pérdidas por recombinación esperadas en una película delgada. El %IPCE, de las matrices $\text{TiO}_2\text{:C}$ sensibilizadas se presenta en la Figura 3.12b, en la región visible del espectro (475 nm), las matrices presentan valores de

%IPCE maximos de 16.6 y 12.3%. 3 y 6 h de sensibilización respectivamente. Notese que la Figura 3.12b muestra el rango de 400-1000 nm, mientras que la Figura 3.8b (matrices sin sensibilizar) muestra valores cercanos a cero en este rango.

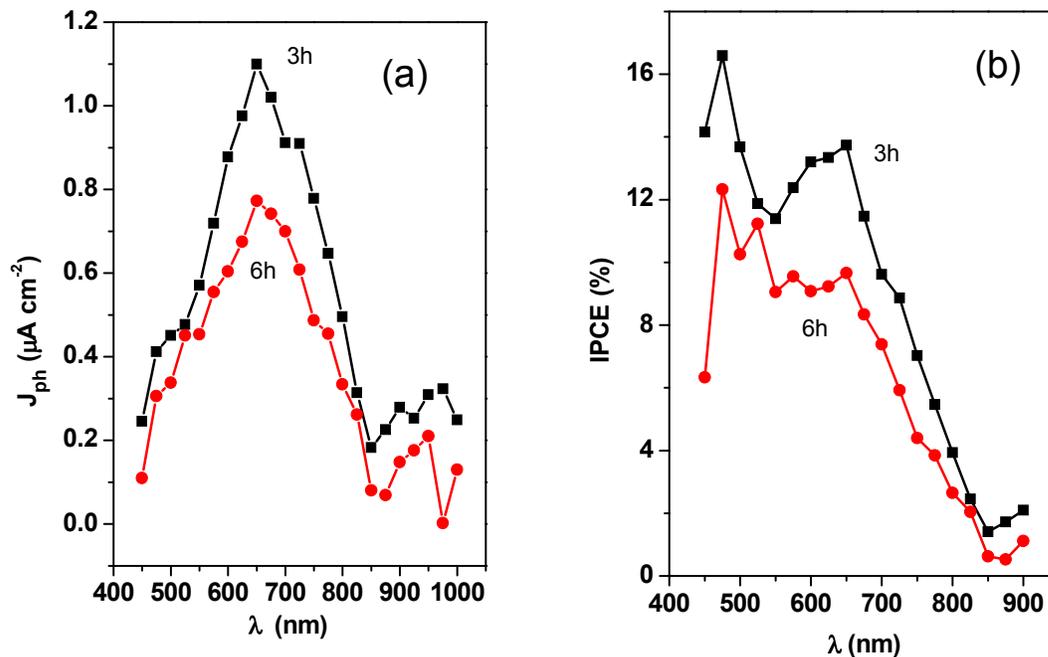


Figura 3.12. Determinación en polisulfuros 0.25 M de (a) respuesta espectral e (b) %IPCE de las matrices TiO₂:C sensibilizadas con Bi₂S₃ durante 3h y 6h.

A partir de la respuesta espectral se calculó también la brecha de energía para ambos electrodos, empleando los valores de fotocorriente medidos en la respuesta espectral y correlacionándolos con la energía del fotón incidente, con el gráfico de Tauc (Figura 3.13). El valor para la E_g extrapolado es de 1.4 eV en ambos depósitos, lo que desafortunadamente sugiere que el tamaño de partícula del Bi₂S₃ no puede ser optimizado con los tiempos de deposito y concentración de los precursores del baño químico empleado.

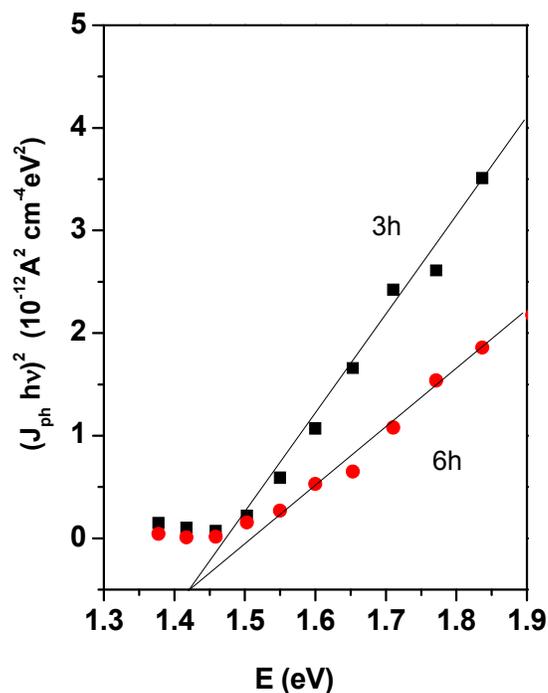


Figura 3.13. Determinación de la brecha de energía de las matrices TiO₂:C sensibilizadas con Bi₂S₃ durante 3h y 6h.

3.3 Conclusiones

Se demostró la síntesis y sensibilización por baño químico de matrices basadas en nanotubos de carbono multipared y TiO₂. La temperatura de sinterización promueve cambios significativos en la estructura de la matriz, pasando de una estructura núcleo/coraza (NTC/TiO₂) a una matriz altamente porosa de TiO₂:C, y esta matriz fue la que presentó mejor desempeño fotoelectroquímico debido a su menor tendencia a la acumulación de carga. El depósito con duración mayor a 3 h disminuye la porosidad de la matriz, lo que inhibe la penetración del electrolito e incrementa la recombinación en la película más gruesa de Bi₂S₃. Más aún, se comprobó que el baño químico empleado no afecta en el tamaño del cristalito de Bi₂S₃, sólo en el grado de cobertura, lo que hace difícil la ingeniería de bandas de energía. La mejora en el desempeño de las matrices sensibilizadas respecto a los blancos, no concuerdan con el incremento en el área y sugieren la presencia de

factores limitantes, como por ejemplo la formación de óxidos no conductores en la interfase sustrato/TiO₂

Referencias

- [1] Calva-Yáñez J.C., Rincón M.E., Solís de la Fuente M., Alvarado-Tenorio G., (2013) Structural and photoelectrochemical characterization of MWCNT-TiO₂ matrices sensitized with Bi₂S₃. J. Solid State Electrochem 17: 2633-2641
- [2] Enache C.S., Schoonman J., Van der Krol R. (2004) The photoresponse of iron- and carbon doped TiO₂ (anatase) photoelectrodes. J. of Electroceramics 13: 177-182
- [3] Di Quarto F., Piazza S., Santamaria M., Sunseri C. (2002) Handbook of Thin Film Materials, vol. 2, Academic Press, S. Diego, p. 373 (capítulo 8).

Capítulo 4

Determinación de tiempos de vida media de portadores en fotoelectrodos basados en cintas de TiO_2

El depósito de películas altamente porosas basadas en nanocintas de TiO_2 dopadas con carbono sobre sustratos conductores transparentes (FTO), tiene la finalidad de evitar la formación de barreras de óxidos no-conductores en la interfase colector/ TiO_2 mejorando así la colección de electrones y en consecuencia incrementar la corriente de corto circuito fotogenerada. El uso del FTO tiene también la ventaja de poder iluminar el electrodo desde el óxido semiconductor de E_g amplia a diferencia de cómo se hizo en el caso descrito en el capítulo anterior. La matriz altamente porosa de $\text{TiO}_2\text{:C}$ al presentar alta área de contacto con el electrolito incrementará la fotocorriente generada y los tiempos de vida del electrón comparado con películas compactas de TiO_2 , lo cual se confirmará con espectroscopía de impedancia electroquímica. En este capítulo se presenta la caracterización estructural y fotoelectroquímica, además de la determinación de los tiempos de vida media de portadores en electrodos de $\text{TiO}_2\text{:C}$.

4.1 Caracterización de los electrodos

La Figura 4.1a muestra la imagen de FE-SEM del electrodo basado en cintas de $\text{TiO}_2\text{:C}$. Similar a lo reportado en el capítulo anterior, a una mayor magnificación (Figura 4.1b) es posible observar la estructura de una cinta de TiO_2 parcialmente enrollada producida por la combustión de los nanotubos de carbono a la temperatura de sinterización (550°C); el tamaño de cristal de las partículas aglomeradas se encuentra en el intervalo de 13-16 nm y el espesor de la coraza de TiO_2 se estima en 20 nm.

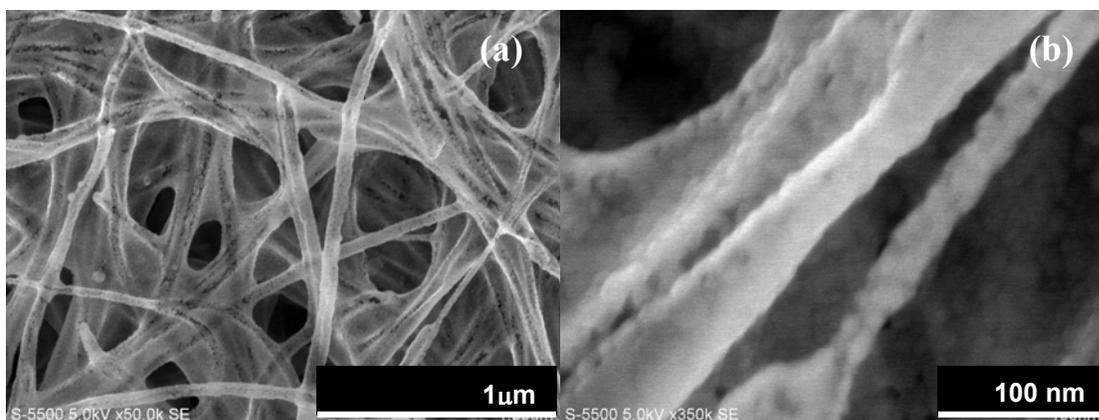


Figura 4.1. (a) Imagen de FE-SEM de películas porosas de $\text{TiO}_2\text{:C}$ sinterizadas a 550°C (b) imagen de FE-SEM del aglomerado de partículas que forman la estructura de la cinta de $\text{TiO}_2\text{:C}$ semienrollada.

Los patrones de XRD de los electrodos de las películas compacta y porosa de $\text{TiO}_2\text{:C}$ se presentan en la Figura 4.2a. Nuevamente, los picos de difracción para la película compacta de TiO_2 corresponden a la estructura de anatasa y no hay evidencia de otras fases de TiO_2 . La anatasa también es la fase dominante en la película de $\text{TiO}_2\text{:C}$. Se identifican los planos (110), (101) y (111) pertenecientes al SnO_2 en $2\theta = 26.6^\circ$, 33.5° y 38.9° respectivamente (PDF #41-1445) y corresponden al óxido transparente usado como sustrato. Usando la fórmula de Scherrer se estima el tamaño promedio del cristal de anatasa en 13 y 17 nm en la película compacta y la película porosa de $\text{TiO}_2\text{:C}$, respectivamente. Por otra parte, la corriente fotogenerada por el electrodo poroso de $\text{TiO}_2\text{:C}$ es 20 veces mayor que la de la película compacta (Figura 4.2b) cuando se mide a 0 V vs E_{ref} y una intensidad de iluminación de 25 mW cm^{-2} . Aparentemente el mejoramiento de la fotocorriente se debe a un incremento en el área superficial que sucede sin detrimento de la cristalinidad del óxido de titanio.

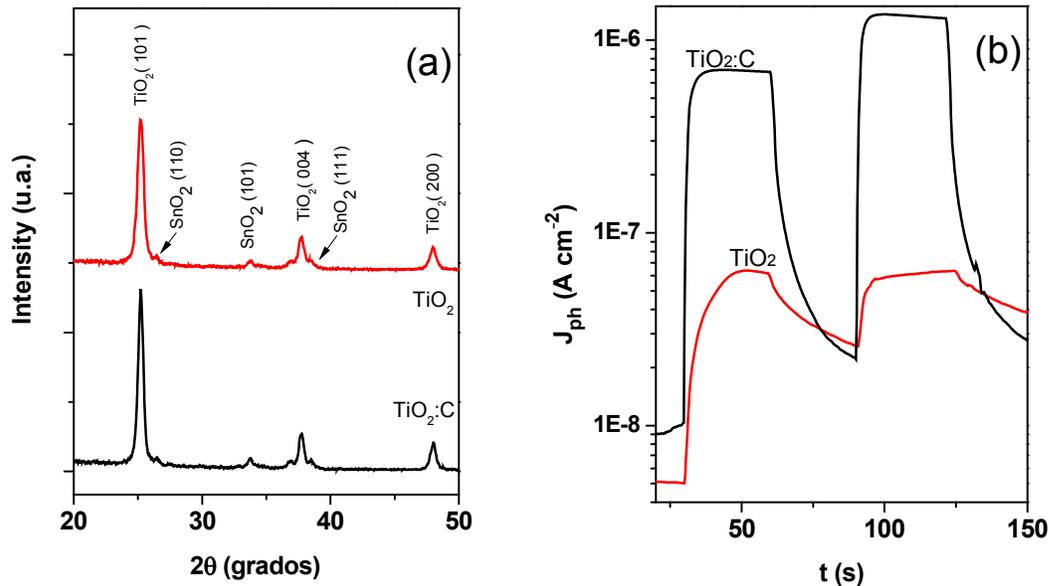


Figura 4.2. (a) patrones de XRD de los electodos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$. (b) fotocorriente de los electodos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:C}$ determinada a 0 V vs Ag/AgCl.

La porosidad abierta accesible al electrolito fue determinada por absorción de etanol hasta la saturación. Esta es una técnica ampliamente usada en la industria cerámica para la determinación de porosidad en losetas y tabiques de construcción. A partir de los datos de la porosidad abierta y conociendo la densidad del TiO_2 y espesor de la película compacta de TiO_2 es posible inferir el espesor y área superficial de este material altamente poroso. El espesor promedio de las películas fue también corroborado mediante perfilometría y los resultados entre ambas técnicas concuerdan con un 5% de error. Las propiedades estructurales de ambos electodos se resumen en la Tabla 4.1. El cálculo para la determinación del espesor y la porosidad abierta de la matriz $\text{TiO}_2\text{:C}$ se presenta en el anexo 1.

Tabla 4.1. Propiedades estructurales de los electrodos analizados.

Electrodo	Tamaño de cristal (nm)	Espesor (μm)	Porosidad %	Área Superficial (cm^{-2})	J_{ph} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
TiO ₂	13	0.512	0.002	1	0.06
TiO ₂ :C	17	25.8	95.6	22.7	1.36

La respuesta espectral y el % IPCE de los electrodos compacto y TiO₂:C bajo iluminación se presentan en la Figura 4.3. Se observa una alta fotocorriente y un corrimiento hacia el espectro visible en el material dopado con carbono (Figura 4.3a). A la longitud de onda de 350 nm, el %IPCE es de 2.7% y 8% para el electrodo compacto de TiO₂ y el poroso de TiO₂:C respectivamente. La E_g para los materiales se estima a partir de la respuesta espectral (ecuación 14) dando valores de 3.2 eV para el TiO₂ compacto y 2.8 eV para los electrodos TiO₂:C.

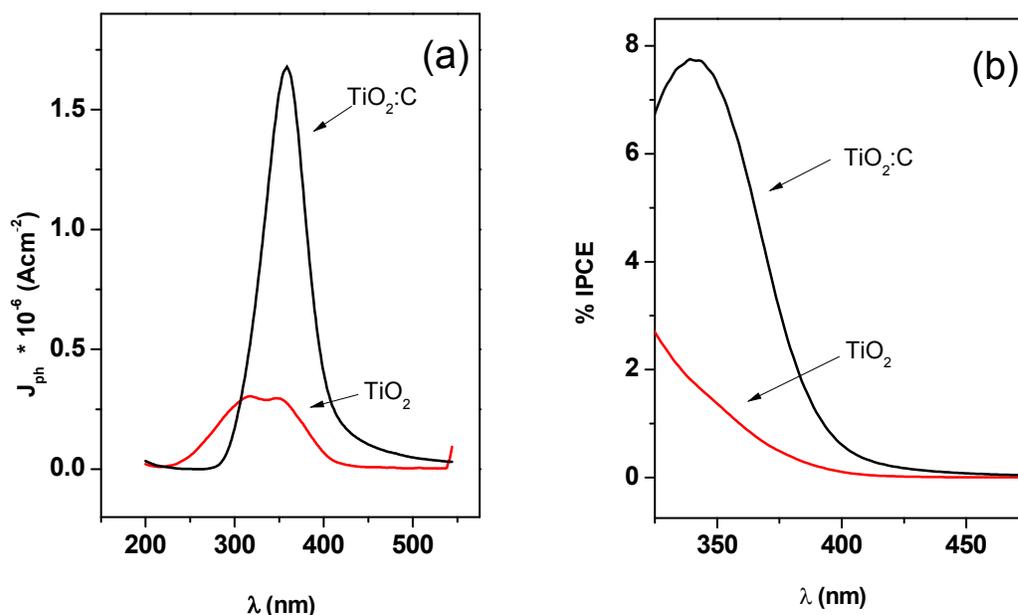


Figura 4.3. (a) Respuesta espectral de los electrodos TiO₂ y TiO₂:C llevada a cabo en 0.1 M de Na₂SO₄. (b) %IPCE para los electrodos, TiO₂ y TiO₂:C.

4.2 Determinación de los tiempos de vida media

La Figura 4.4 a-b muestra los gráficos de Nyquist generados por espectroscopia de impedancia electroquímica para los electrodos TiO_2 compacto (Figura 4.4a) y poroso de $\text{TiO}_2:\text{C}$ (Figura 4.4b), obtenidos a diferentes voltajes (0 a 0.4 V vs Ag/AgCl). La forma de los gráficos presenta el comportamiento esperado para ambos electrodos, donde se aprecia la difusión del electrolito en el electrodo poroso de $\text{TiO}_2:\text{C}$ representado por el primer semicírculo del grafico de Nyquist. El TiO_2 compacto no presenta esta característica, debido a que sólo presenta un frente plano al electrolito y no hay difusión al interior de la película.

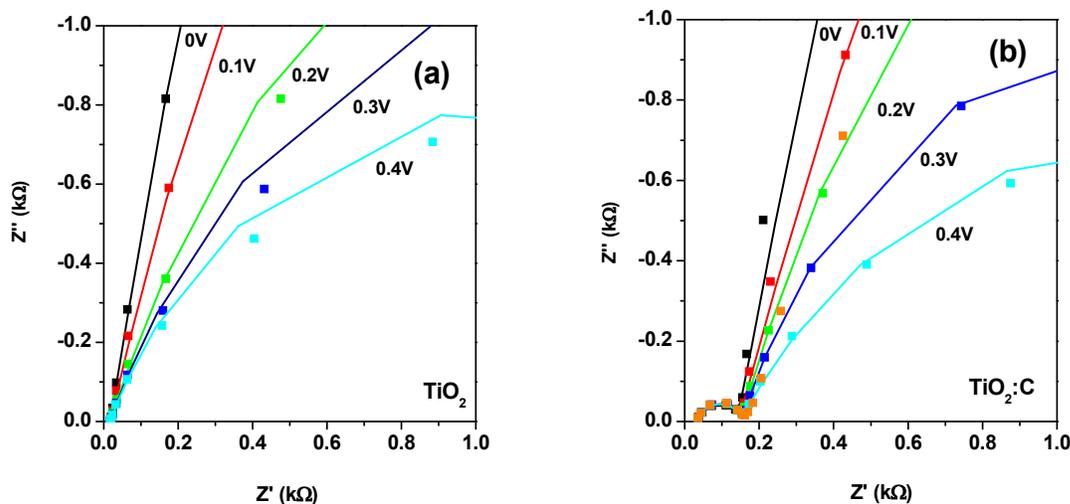


Figura 4.4. Gráficos de Nyquist obtenidos en 0.1 M de Na_2SO_2 aplicando un potencial de 0 a 0.4 V vs Ag/AgCl para los electrodos analizados (a) TiO_2 compacto (b) $\text{TiO}_2:\text{C}$.

En análisis de la resistencia a la recombinación y la capacitancia química de las películas TiO_2 compacto y $\text{TiO}_2:\text{C}$ se presenta en la Figura 4.5. Para el caso de la película porosa de $\text{TiO}_2:\text{C}$ la resistencia a la recombinación es ligeramente mayor que para la película compacta de TiO_2 (Figura 4.5a). De acuerdo con las ecuaciones (6), (9) y (10) del capítulo 2, se debe a que el dopado con carbono disminuye la densidad de electrones en la banda de conducción del material, es

decir, se encuentra ligeramente más intrínseco, que la película compacta de TiO_2 . Esto se debe a que la capacitancia química de las películas, es función del cambio de la densidad de electrones con respecto al cambio del nivel de Fermi en el material. Así que entre más cercano se encuentre el nivel de Fermi a la banda de conducción mayor será la capacitancia química del material, lo cual justifica también que el material dopado con carbono presente menor capacitancia química (Figura 4.5b). Los tiempos de vida calculados para los electrones (Figura 4.6) y su dependencia con el voltaje aplicado son similares y se encuentran en el intervalo de 3-4 s.

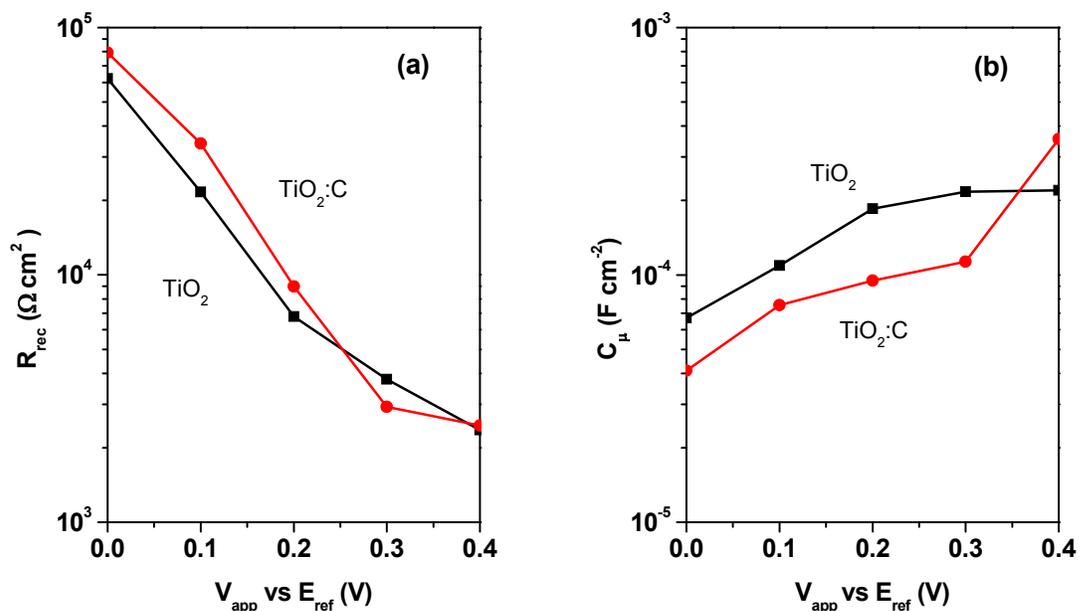


Figura 4.5 Gráficos de (a) Resistencia a los procesos de recombinación y (b) Capacitancia química de los electrodos TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{C}$.

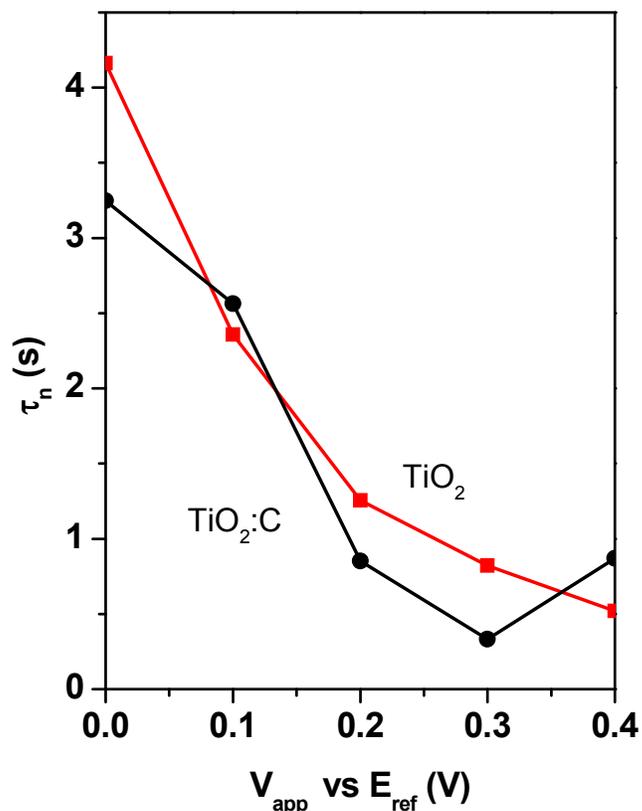


Figura 4.6. Tiempos de vida media calculado para los electrones, a partir de EIS a diferentes voltajes.

4.3 Conclusiones

Se reporta la síntesis de electrodos altamente porosos de TiO_2 dopado con carbono mediante métodos de bajo costo. La presencia de carbono en el TiO_2 no modifica significativamente la estructura cristalina del material. Sin embargo esta promueve un corrimiento del máximo del pico de absorción de luz hacia la región del espectro visible. El incremento del valor de fotocorriente obtenido en el electrodo $TiO_2:C$ está correlacionado con el aumento del área superficial que no afecta los tiempos de vida media en el material. Los electrodos $TiO_2:C$ y TiO_2 muestran tiempos de vida media del electrón similares en el rango de 3-4 s. La

impurificación con carbono en la estructura del TiO_2 desplaza del nivel de Fermi del material hacia valores ligeramente más positivos (vs NHE) con respecto al TiO_2 compacto, lo que se refleja en una mayor resistencia a los procesos de recombinación y una menor capacitancia química. La matriz de TiO_2 dopada con carbono es una opción viable como fotoánodo en una celda solar sensibilizada con puntos cuánticos.

Capítulo 5

**Celdas solares basadas en matrices altamente porosas de $\text{TiO}_2\text{:C}$
sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS**

En este capítulo se presenta la elaboración y caracterización de celdas solares sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS . Los semiconductores de calcogenuros de metal se depositarán por medio de SILAR en matrices altamente porosas de $\text{TiO}_2\text{:C}$. Se empleó una solución de polisulfuros 1 M como electrolito conductor de huecos y contra-electrodo basado en una película delgada de nanotubos de carbono (0.1 mg cm^{-2}). Los electrodos se caracterizaron fotoelectroquímicamente en un arreglo de 3 electrodos con una irradiación de 26 mW cm^{-2} proveniente de una lámpara comercial de tungsteno-halogeno y un área de medición de 1 cm^2 . El desempeño de las celdas se caracterizó con el arreglo de 2 electrodos y una irradiación de iluminación de 100 mW cm^{-2} en un área de 0.19 cm^2 .

5.1 Caracterización estructural

Se prepararon 3 celdas diferentes para cada sensibilizador con la finalidad de analizar las contribuciones que tiene la adición de diversas capas bloqueadoras (TiO_2 sol-gel) y barreras de recombinación (ZnO y ZnS) en el desempeño de las celdas sensibilizadas. La Figura 5.1 muestra las imágenes de FE-SEM de la morfología superficial de los electrodos de $\text{TiO}_2\text{:C}$ depositados sobre FTO, y sensibilizados con Bi_2S_3 (a) y PbS (b) después de 5 y 3 ciclos de SILAR respectivamente. En ambos casos se observa que la superficie del electrodo se encuentra completamente cubierta por una película delgada de sensibilizador reduciendo la porosidad de la película. El análisis elemental semi-cuantitativo de EDS para los electrodos sensibilizados sin y con barrera de recombinación de ZnO (Tabla 5.1), muestra que a una misma concentración del precursor catiónico del sensibilizador, el depósito de Pb^{2+} sobre la matriz $\text{TiO}_2\text{:C}$ es aproximadamente el doble que el de Bi^{3+} (aun cuando de este se efectuaron 2 ciclos más de SILAR),

debido en parte a que la naturaleza ácida de la solución precursora de iones Bi^{3+} fomenta la competencia de adsorción de iones Bi^{3+} e iones H_3O^+ en la superficie del TiO_2 . Es perceptible también que la reacción del anión sulfuro (S^{2-}) se ve afectada por la protonación de la superficie del TiO_2 lo que resulta en un menor contenido de azufre en los electrodos sensibilizados con Bi_2S_3 . La adición de barreras de recombinación de ZnO^* y ZnS mediante 2 ciclos de SILAR cada una, muestra un depósito de Zn similar sin importar el precursor del catión Zn^{2+} . Los electrodos se etiquetaron de la siguiente manera: Bi_01 ($\text{TiO}_2\text{:C}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$) y Pb_01 ($\text{TiO}_2\text{:C}/\text{PbS}/\text{ZnS}$), para electrodos sin capa bloqueadora de TiO_2 sol-gel en la interfase $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{:C}$; Bi_02 ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$) y Pb_02 ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{PbS}/\text{ZnS}$), para electrodos con capa bloqueadora de TiO_2 sol-gel en la interfase $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{:C}$; Bi_03 ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$) y Pb_03 ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{ZnO}/\text{PbS}/\text{ZnS}$), para electrodos con capa bloqueadora de recombinación de ZnO en la interfase $\text{TiO}_2\text{:C}/\text{sensibilizador}$.

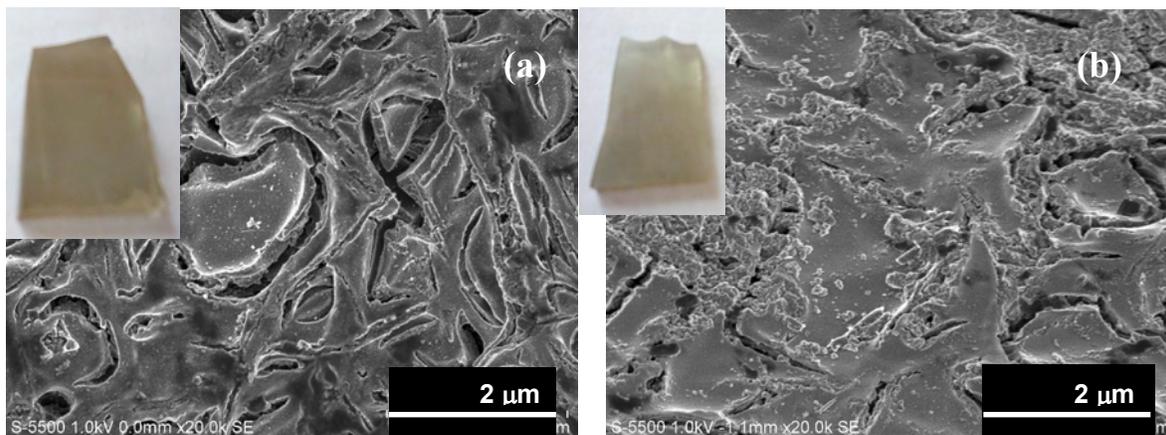


Figura 5.1. Imágenes de FE-SEM de los electrodos: (a) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$ y (b) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{:C}/\text{ZnO}/\text{PbS}/\text{ZnS}$.

* El depósito de ZnO se realizó por medio de SILAR de iones de Zn^{2+} provenientes de una solución acuosa 0.02 M de ZnCl_2 y agua desionizada a 96°C como agente donador de O^{2-} .

Tabla 5.1. Resultados de análisis por EDS de la composición elemental para los electrodos sensibilizados con Bi₂S₃ y PbS.

Elemento	Bi_02	Bi_03	Elemento	Pb_02	Pb_03
% C	9.7	8.79	% C	7.45	8.3
% O	81.5	82.13	% O	82.06	81.6
% Si	0.74	0.85	% Si	0.76	1.2
% S	0.16	0.19	% S	0.22	0.24
% Ti	3.98	3.87	% Ti	5.84	4.2
% Zn	0.02	0.04	% Zn	0.02	0.04
% Sn	3.77	4.02	% Sn	3.50	4.36
% Bi	0.09	0.1	% Pb	0.16	0.15

5.2 caracterización Electroquímica

La caracterización fotoelectroquímica de los electrodos sensibilizados con Bi₂S₃ y PbS se llevó a cabo en una celda de 3 electrodos, usando una barra de grafito como contra electrodo y Ag/AgCl (234 mV vs NHE) como electrodo de referencia. La Figura 5.2a-b muestra la respuesta espectral para los electrodos sensibilizados con Bi₂S₃ y PbS. Se observa que el cambio más importante en la densidad de corriente fotogenerada se obtiene al aplicar la capa bloqueadora de TiO₂ entre el colector (FTO) y la matriz porosa de TiO₂:C; esto se debe a la inhibición de las reacciones de retorno debidas al contacto físico del FTO y el electrolito. Las reacciones de recombinación entre la matriz porosa de TiO₂:C y el sensibilizador disminuyen también por la adición de la capa de ZnO, aunque el aumento no es tan significativo, debido en parte a la poca cantidad de ZnO depositado sobre la superficie de la matriz porosa. El efecto de la capa de ZnS se observa en la mayor estabilidad del electrodo al momento de efectuar las pruebas fotoelectroquímicas, donde es posible repetir varias mediciones sobre el mismo electrodo sin que se vea afectado su desempeño electroquímico.

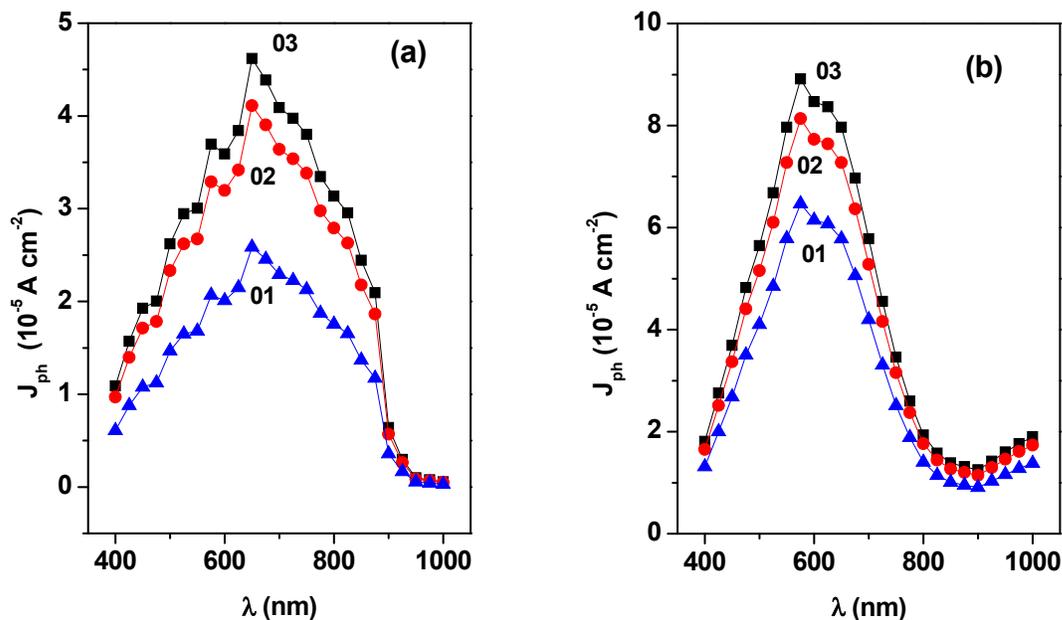


Figura 5.2. Respuesta espectral de los electrodos sensibilizados con (a) Bi_2S_3 y (b) PbS .

Dadas las limitaciones que presenta el monocromador empleado, la fotorespuesta característica del PbS en el cercano infrarrojo se determino mediante espectrofotometría UV-vis.

La determinación del IPCE de los electrodos sensibilizados con Bi_2S_3 y PbS en el intervalo de longitud de onda de 400- 999 nm se presenta en la Figura 5.3. Se observa un máximo en el caso del Bi_2S_3 (Figura 5.3a) en la región cercana al UV (400 nm) de 17% en el mejor de los electrodos, mientras que para las celdas sensibilizadas con PbS (Figura 5.3b) el máximo (29%) se encuentra en 650 nm. Estos valores no fueron corregidos por la absorción del electrolito, por lo que deben ser considerados como los límites inferiores del porcentaje de conversión de fotones.

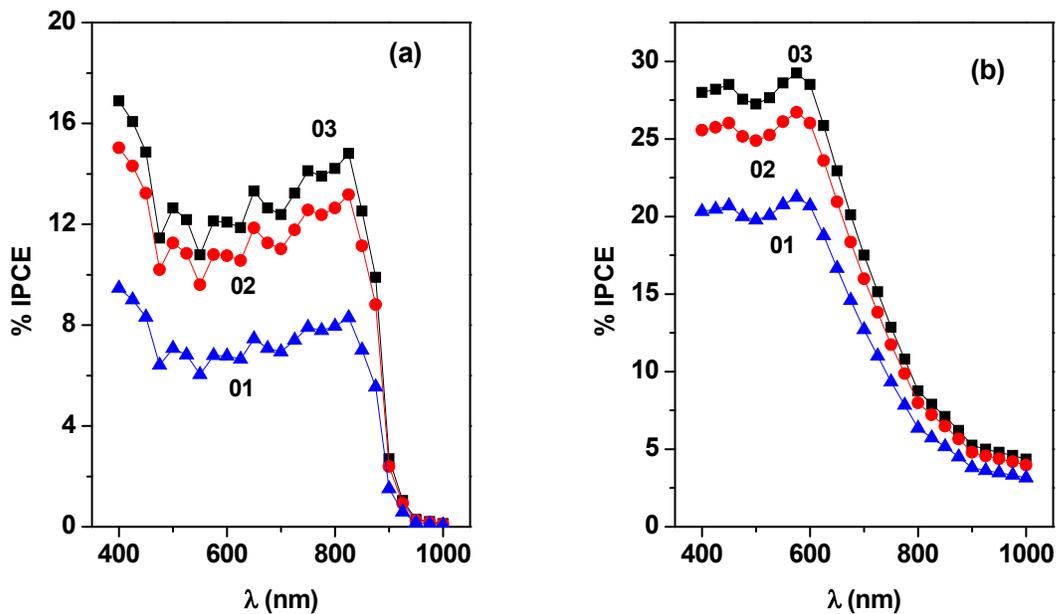


Figura 5.3. Porcentaje de la eficiencia conversión de luz a corriente (IPCE) de los electrodos sensibilizados con (a) Bi₂S₃ y (b) PbS.

La Figura 5.4 presenta los gráficos de Tauc generados a partir de la respuesta espectral para determinación de la brecha de energía para los electrodos sensibilizados con Bi₂S₃ y PbS. La brecha de energía de transición directa extrapolada para el Bi₂S₃ (Figura 5.4a) se encuentra en el aproximadamente en 1.3 eV para los electrodos que tienen la capa bloqueadora de TiO₂, lo que indica que no se consiguió aumentar la brecha de energía del material e impactar en el posicionamiento de las bandas al cambiar el método de deposito del sensibilizador. Debido al intervalo limitado de análisis en el espectro electromagnético (400-999 nm), el cálculo de la brecha de energía para los electrodos sensibilizados con PbS (Figura 5.4b) no toma en cuenta la absorción del material en el cercano infrarrojo. La determinación de la brecha de transición directa de este material se refiere en todo caso al efecto sensibilizador que tiene el PbS sobre la matriz porosa de TiO₂:C, los valores se extrapolan en un intervalo de 1.48 – 1.53 eV, Tomando en cuenta estos valores y las imágenes de FE-SEM, donde se observa la matriz totalmente cubierta por el sensibilizador es poco

probable la formación de puntos cuánticos con esos valores de brecha de energía. La brecha de energía óptica de transición directa para los electrodos sensibilizados con Bi_2S_3 y PbS se determinó también por medio de espectroscopia de UV-Vis, extrapolando a valores de 1.5 y 1.3, eV respectivamente.

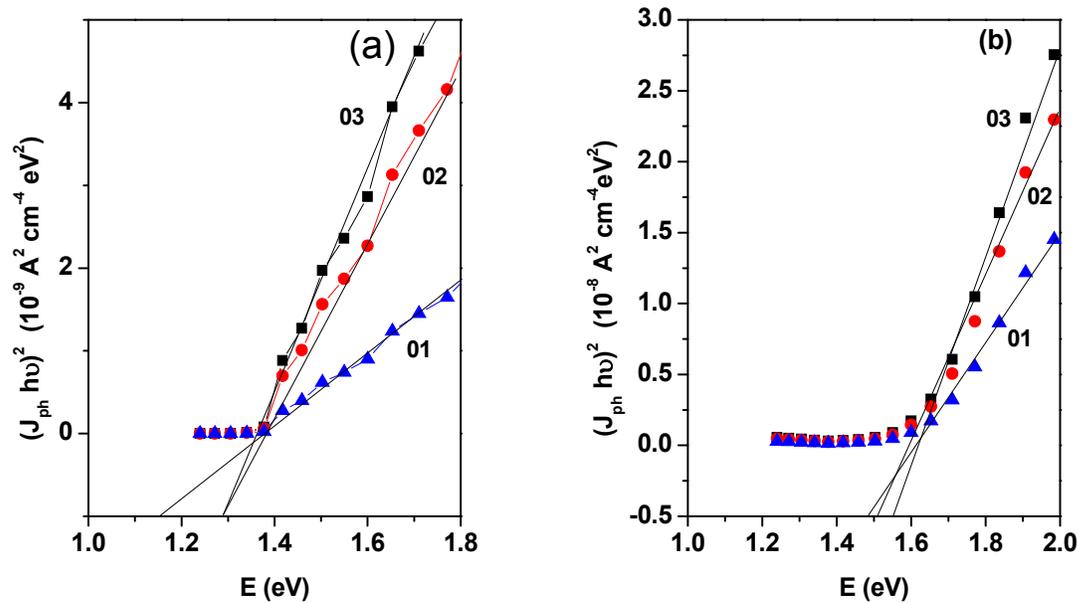


Figura 5.4. Graficos de Tauc generados a partir de la respuesta espectral para la extrapolación de la brecha de energía de los electrodos sensibilizados con (a) Bi_2S_3 y (b) PbS .

5.3 Desempeño de las celdas sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS

La evaluación del desempeño eléctrico de las celdas solares sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS se realizó en un arreglo de 2 electrodos usando como fotoánodo los electrodos sensibilizados con Bi_2S_3 y PbS , y como contra electrodo FTO (TEC 7) cubierto con una capa de NTC con una densidad de 0.1 mg cm^{-2} ; el electrolito empleado fue polisulfuros 1 M. Como fuente de iluminación se utilizó una lámpara comercial de Tungsteno-Halógeno de 100 W a una distancia de 20 cm que garantizaba una irradiancia de 100 mW cm^{-2} y un área de medición de 0.19 cm^2 .

La Figura 5.5 muestra las curvas J-V de las celdas solares sensibilizadas con Bi_2S_3 (Figura 5.5a) y PbS (Figura 5.5b). De igual manera que en la caracterización fotoelectroquímica en celda de 3 electrodos, se observa que la adición de una capa bloqueadora en la interfase $\text{FTO}/\text{TiO}_2:\text{C}$ promueve el aumento de la fotocorriente generada y mejora el factor de forma en las celdas. La adición de la capa de ZnO mejora de manera menos evidente en el caso de Bi_2S_3 la generación de fotocorriente, mientras que para el caso del PbS el incremento es más significativo. Nuevamente la capa de ZnS , promueve la estabilidad del electrodo en la celda ante las reacciones de fotocorrosión del sensibilizador con el electrolito.

La Tabla 5.2 resume los valores de voltaje a circuito abierto (V_{OC}), corriente de corto circuito (J_{SC}), el factor de llenado (FF), el porcentaje de eficiencia de conversión de fotones a corriente (%IPCE) y la eficiencia de las celdas (η). De acuerdo con estos parámetros las mejores celdas son Bi_03 y Pb_03 , las cuales tienen barreras que inhiben las reacciones de retorno entre el electrolito y el sustrato colector, además de barreras que intentan minimizar la recombinación de los electrones fotogenerados en el sensibilizador en la interfase $\text{TiO}_2:\text{C}/\text{sensibilizador}$ y reducir también la fotocorrosión del sensibilizador por efecto de electrolito. Aparentemente la concentración de los baños de SILAR deben de reducirse significativamente de manera que el depósito no corresponda a capas gruesas de sensibilizador que generan altas resistencias en serie y bajos factores de llenado, particularmente para el Bi_2S_3 .

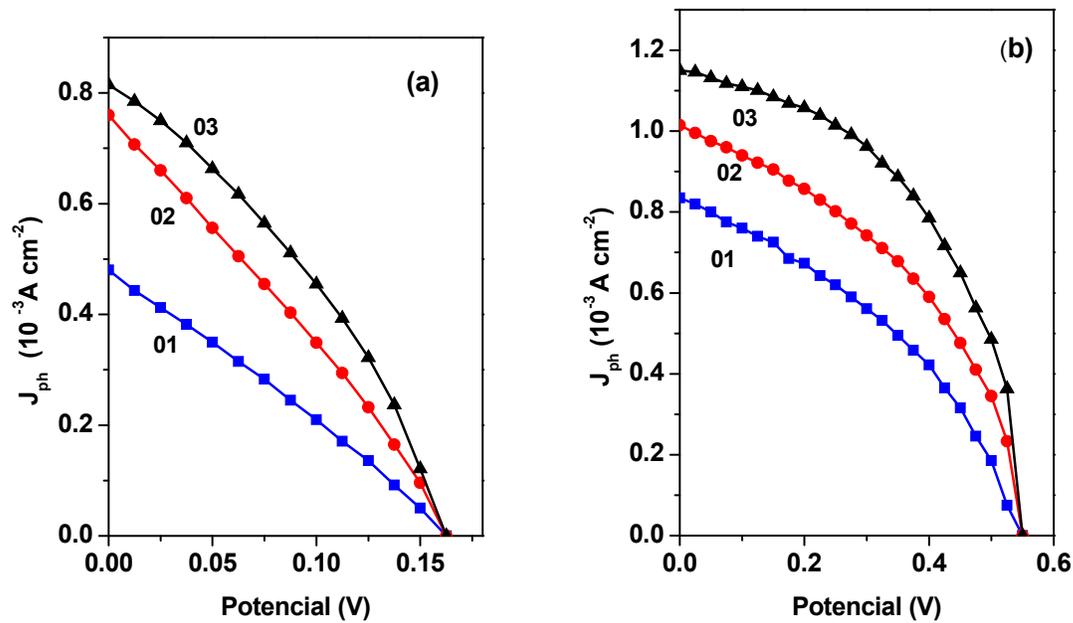


Figura 5.5 Curvas J-V en iluminación de las celdas solares sensibilizadas con (a) Bi_2S_3 y (b) PbS .

Tabla 5.2. Parámetros del desempeño de las celdas sensibilizadas con Bi_2S_3 y PbS .

Celda	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	IPCE %	η %
Bi_01	0.16	0.48	0.27	8.3	0.02
Bi_02	0.16	0.76	0.28	13.3	0.03
Bi_03	0.15	0.81	0.33	14.8	0.04
Pb_01	0.55	0.83	0.37	21.2	0.17
Pb_02	0.55	1.01	0.42	26.7	0.23
Pb_03	0.54	1.15	0.49	29.3	0.30

5.4 Conclusiones

Se presenta la sensibilización de matrices altamente porosas de $\text{TiO}_2\text{:C}$ con Bi_2S_3 y PbS por medio de SILAR. La adición de una capa bloqueadora de TiO_2 en la interfase $\text{FTO/TiO}_2\text{:C}$ remunera en un incremento significativo en la fotocorriente de los electrodos. El efecto del ZnO como barrera a la recombinación en la interfase $\text{TiO}_2\text{:C/sensibilizador}$ es evidente en estos electrodos, aunque el efecto

no es tan grande. En contraste, la adición de ZnS permite que los electrodos sean más estables durante la caracterización fotoelectroquímica. Las celdas solares sensibilizadas con PbS mostraron mejor desempeño que su contraparte sensibilizada con Bi₂S₃, aunque su eficiencia aún es muy baja. Las concentraciones de los baños de SILAR no fueron las adecuadas, y futuros esfuerzos deben contemplar su optimización.

Capítulo 6

Conclusiones y recomendaciones**6.1 Conclusiones generales**

C1.1 Se estudiaron matrices basadas en NTC funcionalizadas con TiO_2 y se evaluó el papel del NTC como conductor, dopante o medio para imponer geometría y porosidad.

C1.2 Contrariamente a lo reportado en la bibliografía con NTC unipared, la presencia de NTC de paredes múltiples en la estructura sinterizada a 400°C , no mejoró el transporte de los portadores de carga hacia el colector, sino que promovió la acumulación de carga debido a la gran cantidad de carbono que se encuentra en las paredes internas del nanotubos con diámetro interno promedio de 60 nm.

C1.3 La sensibilización de las matrices de $\text{TiO}_2\text{:C}$ con Bi_2S_3 por baño químico mostró mayores eficiencias de conversión, pero las ganancias fueron menores a las esperadas por el incremento de área. Esto sugiere un posicionamiento inadecuado de las bandas de conducción del TiO_2 y Bi_2S_3 , probablemente por el tamaño de partícula del Bi_2S_3 .

C2.1 La presencia de carbono en las matrices altamente porosas de TiO_2 desdopa al material (es decir lo vuelve ligeramente más intrínseco), aunque no impacta en los tiempos de vida media del electrón que se encuentran en el intervalo de 3 – 4 s.

C3.1 Ninguna de las técnicas empleadas para la sensibilización de las matrices (baño químico y SILAR) logró impactar hacia una modificación significativa de las bandas energéticas de TiO_2

C3.2 El desempeño de las matrices porosas de $\text{TiO}_2\text{:C}$ aumenta significativamente por el empleo de una capa bloqueadora de TiO_2 previo al depósito del material poroso. La adición de ZnO y ZnS disminuyen la recombinación de portadores en las interfases matriz/sensibilizador y sensibilizador/electrolito respectivamente, incrementando significativamente la estabilidad de la celda.

C3.3 El PbS usado como sensibilizador en las celdas solares tiene un mejor desempeño que el Bi_2S_3 . El mayor V_{OC} de 550 mV en estas celdas hace evidente un mejor posicionamiento del nivel energético (banda de conducción y nivel de Fermi) con respecto a la banda de conducción del $\text{TiO}_2\text{:C}$ (-4.4 eV) y el E_{Redox} del electrolito. Las bajas eficiencias < de 0.3% reportadas para estas celdas pueden ser correlacionadas con la pérdida de la mesoporosidad del fotoelectrodo inducida por los baños de SILAR muy concentrados.

C3.4 Un punto importante a optimizar en la celda es el contra-electrodo de carbono, ya sea mejorando su adherencia o cambiando el material por otro catalizador como Cu_2S .

6.2 Recomendaciones (Trabajo a futuro)

R1 La contribución principal del proyecto doctoral fue la obtención de matrices de $\text{TiO}_2\text{:C}$ con alta área superficial. La recomendación para futuros trabajos es el optimizar el depósito de sensibilizadores sobre estas matrices.

R2 Con el empleo de capas bloqueadoras y pasivadoras se demostró que hay ganancias significativas; queda pendiente optimizar el contra electrodo.

R3 Las nuevas metodologías de caracterización disponibles en el IER, permitirán entender de manera más profunda los fenómenos limitantes. En

particular se recomienda el uso de microscopia y espectroscopía que den información sobre recombinación para refinar los resultados de tiempos de vida media obtenidos (EIS, IMVS é IMPS).

R4 Por ultimo, en la optimización de las matrices de NTC/TiO₂, se encontraron arquitecturas que no fueron pertinentes para aplicaciones fotovoltaicas, pero que se pueden explorar en otras aplicaciones como almacenamiento de energía en capacitores electroquímicos y baterías.

Anexo 1

Determinación del volumen de porosidad abierta y espesor de las matrices altamente porosas de TiO₂:C mediante absorción de solvente

Esta es una técnica ampliamente usada en la industria cerámica para la determinación de porosidad en losetas y tabiques de construcción. A partir de los datos de la porosidad abierta y conociendo la densidad del TiO₂ y espesor de la película compacta de TiO₂ es posible inferir el espesor y área superficial de este material altamente poroso. La metodología se describe a continuación.

Tabla A1. Determinación de volumen de Etanol absorbido para diferentes muestras.

Muestra	Masa seca (mg)	Masa húmeda (mg)	Masa de EtOH (mg)
TiO ₂ :C_01	3764.1	3773.0	8.9
TiO ₂ :C_02	3756.4	3765.1	8.7
TiO ₂ :C_03	3801.6	3810.8	9.2
TiO ₂ :C_04	3780.3	3689.3	9.0
TiO ₂ :C_05	3775.7	3784.7	9.0

Área de la película de TiO₂:C = 5 cm⁵

Masa Promedio de etanol absorbida = 8.96 mg

Densidad de masa del etanol = 0.789 g cm⁻³

Densidad de mada del TiO₂ = 4.23 g cm⁻³

Espesor película compacta de TiO₂ = 0.512 μm

Moles de TiO_2 por cm^2 en la película compacta.

$$M = \frac{AL\rho_{\text{TiO}_2}}{PM_{\text{TiO}_2}} = \frac{(1\text{cm})(5.12 \times 10^{-5}\text{cm})(4.23\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}{(79.86\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 2.712 \times 10^{-6}\text{mol}$$

Volumen de porosidad abierta por cm^2 de película de $\text{TiO}_2:\text{C}$

$$V_{PA} = \frac{m_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{EtOH}}} = \frac{1.8 \times 10^{-3}\text{g}}{0.789\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 2.281 \times 10^{-3}\text{cm}^3$$

Espesor de la película porosa de TiO_2

$$\text{espesor} = \frac{V_{\text{TiO}_2} + V_{\text{EtOH}}}{A_{\text{Geometrica}}} = \frac{(2.281 \times 10^{-3} + 5.12 \times 10^{-5})\text{cm}^3}{1\text{cm}^2} = 2.332 \times 10^{-3}\text{cm}$$

Espesor de la Película porosa de $\text{TiO}_2 = 23.32 \mu\text{m}$

Porosidad de la película de $\text{TiO}_2:\text{C}$

$$\%p = \frac{V_{\text{poros}}}{V_T} \times 100 = \frac{2.281 \times 10^{-3}\text{cm}^3}{2.332 \times 10^{-3}\text{cm}^3} \times 100 = 97.8\%$$

** Se discrimina un 2.5% de la porosidad por efecto de los bordes

Área superficial de la película porosa de TiO_2

$$A_S = \frac{A_{\text{Geometrica}}}{(1-p)} = \frac{1\text{cm}^2}{(1-0.953)} = 21.27\text{cm}^2$$

Anexo 2

Publicación

Structural and photoelectrochemical characterization of MWCNT-TiO₂ matrices sensitized with Bi₂S₃.

Calva-Yáñez J.C., Rincón M.E., Solís de la Fuente M., Alvarado-Tenorio G.

Structural and photoelectrochemical characterization of MWCNT-TiO₂ matrices sensitized with Bi₂S₃

J. C. Calva-Yáñez · M. E. Rincón · M. Solís de la Fuente · G. Alvarado-Tenorio

Received: 6 December 2012 / Revised: 6 June 2013 / Accepted: 10 June 2013 / Published online: 30 June 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract Structural and photoelectrochemical characterization of multiwall carbon nanotubes–titanium oxide (MWCNT-TiO₂) matrices, sensitized with bismuth sulfide (Bi₂S₃), are presented as a function of MWCNT-TiO₂ annealing temperature and Bi₂S₃ deposition time. Random matrices of multiwall carbon nanotubes were grown on stainless steel substrates by spray pyrolysis and then functionalized with a thin layer of TiO₂. Air annealing modifies the morphology and C/TiO₂ ratio in the hybrid materials, from MWCNT-TiO₂ core and shell structures at 400 °C to carbon-doped TiO₂ (C-TiO₂) at 550 °C. Both matrices increase the amount of Bi₂S₃ deposited by the chemical bath, but the best photoelectrochemical performance is observed in electrodes based on C-TiO₂. Electrodes based on core–shell structures of MWCNT-TiO₂ show large capacitive currents that interfere with photocurrent generation, demonstrating the storage potential of MWCNT and the critical role of MWCNT/TiO₂ ratio for photoelectrochemical applications. Regardless of the superior properties of C-TiO₂ photoanodes, the power conversion efficiency of Bi₂S₃-sensitized C-TiO₂ is limited by the appearance of an electron collection barrier at the substrate/film interface.

Keywords Sensitization · Bi₂S₃ · Carbon nanotubes · TiO₂ · Photoelectrochemical cells

Introduction

In recent years, the incorporation of carbon nanotubes into arrays of TiO₂ for application in dye-sensitized solar cells (DSSC) has been extensively studied. These efforts seek to

exploit the electronic and transport properties of carbon nanotubes and the beneficial mechanical properties and chemical stability of these materials. By imposing one-dimensional geometries in carbon nanotubes–titanium oxide (CNT/TiO₂) nanostructures, a minimum path for the transport and collection of charge carriers was intended. The work of Kamat and collaborators was pioneer in the use of single-walled carbon nanotubes as scaffolds for photoelectrochemical cells [1, 2]. Later, several groups attempted to use multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) in composites with TiO₂ [3–6], finding that the positive role occurs at low amounts of carbon nanotubes and appears as an enhancement of the composite's electrical conductivity [7]. The incorporation of small quantities of carbon into the crystal lattice of TiO₂ has also been reported to induce the response to visible light [8–10], broadening its application as photocatalysts [11–16] and in photoelectrochemical cells [17–20].

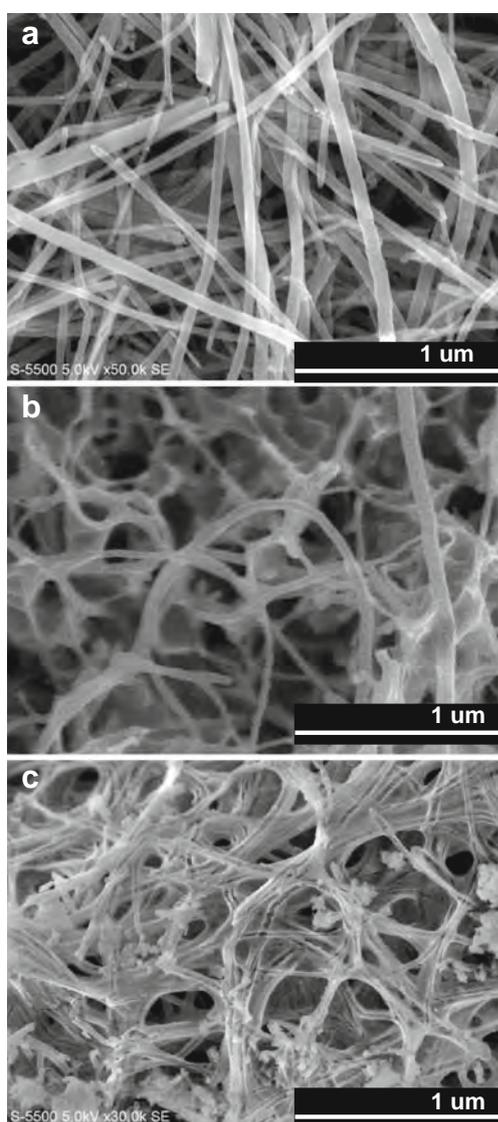
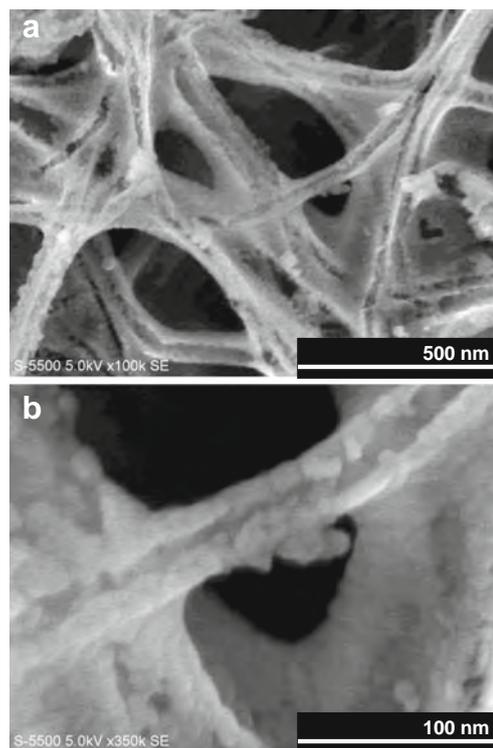
Optimization and scientific understanding of the role of MWCNT in TiO₂-based materials are critical for the advancement of DSSC and semiconductor-sensitized solar cells (SSSC). In SSSC, a narrow-band-gap semiconductor constitutes the sensitizing layer of a mesoporous TiO₂ film deposited on a transparent conductor oxide (TCO) [20–24]. Numerous materials have been investigated in SSSC, most of them p- and n-type chalcogenides, and despite the numerous efforts, the power conversion efficiencies remain below 5 % [25–27], whereas the performance of dye-sensitized solar cells is above 11 %. The factors contributing to this difference have been discussed in detail by Hodes [28], who points out the importance of keeping the absorbing layer thickness to a minimum to avoid bulk and surface recombination. Recombination phenomena override the large absorption coefficient of inorganic semiconductors and their ability to tailor the optical band gap and band position by size quantization [29–32].

In this contribution, we proposed a common synthesis for MWCNT-TiO₂ matrices, followed by specific thermal

J. C. Calva-Yáñez (✉) · M. E. Rincón · M. Solís de la Fuente · G. Alvarado-Tenorio
Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N Temixco,
Morelos 62580, Mexico
e-mail: jccay@cie.unam.mx

Table 1 Experimental parameters for MWCNT deposition by spray pyrolysis and subsequent functionalization with TiO₂

Parameter	Value
Temperature	800 °C
N ₂ flux	5 L min ⁻¹
Spray time	6 min
Ferrocene conc.	0.2 M
pH of sol–gel solution	2

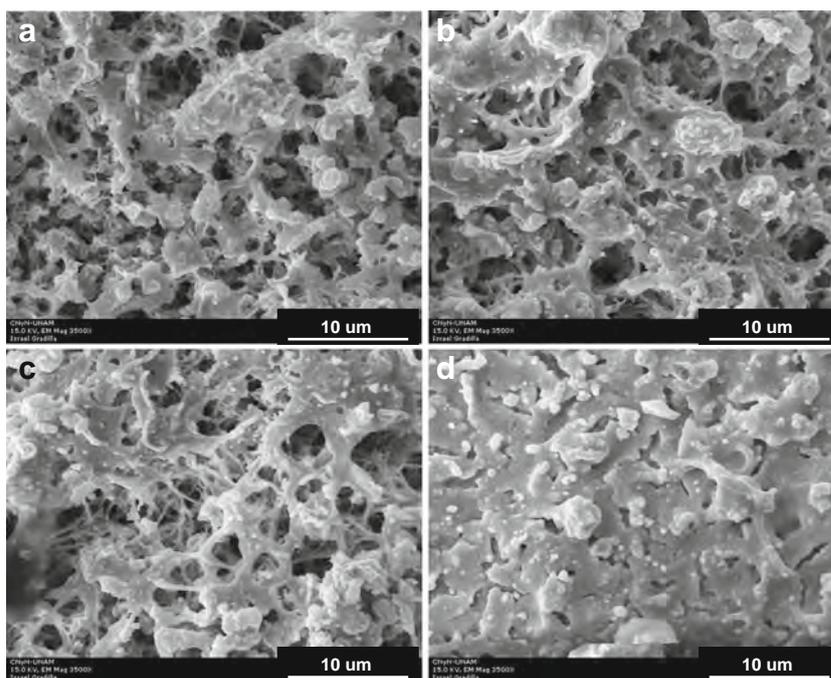
**Fig. 1** SEM images of mesoporous films deposited on stainless steel: **a** MWCNT, **b** MWCNT-TiO₂ annealed at 400 °C, **c** MWCNT-TiO₂ annealed at 550 °C**Fig. 2** SEM images of SS/MWCNT-TiO₂ matrices annealed at 550 °C. **a** Top view, **b** magnification showing the agglomerated particles forming the shell

treatments, to study the role of MWCNT as conduits, templates, and C-doping precursors in SSSC. The use of stainless steel (SS) instead of the conventional TCO substrate takes advantage of the good adherence of MWCNT films obtained by spray pyrolysis on SS [33] and the intimate contact between the collector and the MWCNT layer. This approach allow us to explore the effective ideas mentioned above, keeping the unknown variables to a minimum: (a) annealing at 400 °C generates a core–shell-like structure to study the role of MWCNT as conductive path for photo-generated electrons, and (b) annealing at 550 °C generates a porous structure of carbon-doped TiO₂ nanoribbons to study

Table 2 EDS results for MWCNT and MWCNT-TiO₂ matrices deposited on stainless steel substrates

Element	SS/MWCNT	SCT400	SCT550
% C	76	51	12
% O	3	18	46
% Ti	–	3	8
% Cr	4	6	9
% Fe	15	20	23
% Ni	2	2	2
C/Ti ratio	–	15±2	1.5±0.5
O/Ti ratio	–	5.5±0.5	5.5±0.5

Fig. 3 SEM images of SS/MWCNT-TiO₂/Bi₂S₃ electrodes as a function of MWCNT-TiO₂ annealing temperature and Bi₂S₃ deposition time. **a** SCT400_B3, **b** SCT400_B6, **c** SCT550_B3, **d** SCT550_B6



the effect of C doping (i.e., MWCNT constitutes a sacrificial template and carbon precursor). These matrices were sensitized with Bi₂S₃ deposited by a chemical bath, with the expectation that the large surface area of the matrices carries out additional benefits such as thinner absorber films with smaller particle size. Photoelectrochemical performance of the sensitized electrodes is reported as a function of the firing temperature of MWCNT-TiO₂ and the deposition time of the Bi₂S₃ chemical bath. Bismuth sulfide (Bi₂S₃) has an absorption coefficient $\sim 10^4\text{--}10^5\text{ cm}^{-1}$ and is particularly attractive due to its low toxicity and reasonable abundance.

Experimental

Stainless Steel/MWCNT-TiO₂ matrices

Growth of MWCNT on 304 stainless steel substrates was accomplished by spray pyrolysis of a mixture of 0.2 M ferrocene (Aldrich, 98 %) + turpentine oil (70 % α -pinene, 18 % β -pinene), following the procedure reported elsewhere [34]. Synthesis conditions (Table 1) were optimized to minimize the amount of amorphous carbon and to improve on films' adherence and quality. Functionalization of MWCNT matrices with a thin TiO₂ film was carried out by dip coating (ten cycles) using a sol-gel bath containing titanium isopropoxide, Ti(OPr^{*i*})₄, isopropyl alcohol, IPA, water, and hydrochloric acid, HCl, in the following molar ratio: 0.26:1:0.333:0.1 [Ti(OPr^{*i*})₄:IPA:H₂O:HCl]. To obtain core-shell microstructures, the pH of the sol-gel bath was carefully

controlled. For comparison, stainless steel electrodes coated with TiO₂ were also fabricated in a similar way (ten cycles of dip coating giving a final thickness of 500 nm). The as-obtained electrodes were subjected to air annealing at 400 and 550 °C, and labeled with the constituent initials and the annealing temperature: SCT400, SCT550, ST400, and ST550.

Sensitization with Bi₂S₃

Bismuth sulfide was deposited on the air-annealed MWCNT-TiO₂ matrices by a chemical bath, using 0.5 M Bi(NO₃)₃ (Aldrich, 99 %) and 1 M C₂H₅NS (J.T. Baker, 99 %) aqueous solutions. A specific amount of 50 % vol. triethanolamine (TEA) (J.T. Baker, 99.8 %) was added to control the deposition rate. The molar ratio of the components in the bath was 1:1.6:13.6:920 [Bi/S/TEA/H₂O]. Deposition time was in the

Table 3 EDS results for MWCNT-TiO₂/Bi₂S₃ powders as a function of sensitization time and porous matrix (SCT400: core-shell MWCNT-TiO₂; SCT500: C-doped TiO₂). The powders were detached from the corresponding electrodes

Element	SCT400_B3	SCT400_B6	SCT550_B3	SCT550_B6
% Ti	16	20	27	26
% O	69	52	63	59
% Bi	8	13	5	8
% S	7	15	5	7
O/Ti ratio	4.0±0.5	2.6±0.5	2.2±0.1	2.2±0.1
S/Bi ratio	1±0.1	1.1±0.1	1±0.02	1±0.03

range of 3 to 6 h, followed by thermal treatment at 250 °C and 1 Torr. These electrodes were labeled according to the deposition time as B3 and B6 (examples: SCT400_B3, SCT550_B6).

Electrode characterization

Electrode microstructure, composition, and crystallinity were obtained by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM; HITACHI S5000/JEOL 100c), energy-dispersive spectroscopy (EDS; Oxford Instruments NanoAnalysis X-Ray Detector), and X-ray diffraction (XRD; Rigaku DMAX 2200/ULTIMA IV), respectively. Crystallite size was calculated with the Scherrer formula applied to the most intense nonoverlapping peak of anatase (i.e., plane (211)). Photoelectrochemical studies were performed in a BAS CV-50 electrochemical system, in 0.25 M polysulfide, with Ag/AgCl as reference electrode and graphite bar as the counter electrode. A 100-W tungsten–halogen lamp with 27 mW cm^{-2}

illumination intensity was used as a pulsed illumination source, together with a monochromator (Oriel 77250) to get the spectral response. The illumination fluxes were in the range of 6 and $23 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ depending of the illumination wavelength.

Results and discussion

Structural characterization

Figure 1a shows the FE-SEM image of MWCNT randomly distributed on the surface of stainless steel 304; the outer diameter of the tubes is in the range of 40 to 80 nm due to the wide range of droplet size produced in the spray pyrolysis process (i.e., the diameter of the catalytic particle relates to the droplet size and determines the nanotube diameter). The typical core–shell microstructure of MWCNT-TiO₂ matrices annealed at 400 °C is evident from the SEM image in Fig. 1b, showing a complete coverage of the MWCNT external surface by TiO₂ particles. Transformation of the graphitized core into amorphous carbon does not occur at 400 °C; thermogravimetric analysis in air (not shown) indicates zero mass loss up to 450 °C. At annealing temperatures near 550 °C, the core–shell microstructure transforms into a ribbon-like structure due to the combustion of the nanotubes (Fig. 1c).

A detailed analysis of the SCT550 matrix is presented in Fig. 2a–b, where higher magnification makes possible the observation on an empty core and open shell (i.e., a semirolled ribbon) produced by the combustion of the carbon nanotubes. The C-TiO₂ film is composed of an agglomerate of elliptical nanoparticles with diameters in the range of 13 to 16 nm, in agreement with the crystal size determined by XRD reported below. From this figure, it is also possible to estimate the thickness of the TiO₂ shell as 20 nm.

Table 2 shows the typical EDS results for SS/MWCNT, SCT400, and SCT550 matrices. It also shows the C/Ti and O/Ti ratios obtained from several samples to assess the amount of carbon still remaining as a dopant in the C-TiO₂ film, as well as the formation of other oxides due to substrate and carbon oxidation. The C/Ti ratio in SCT400 is 15 and decreases up to 1.5 (a factor of 10) in the SCT550 electrode. In both electrodes, the O/Ti ratio is higher than 2, indicating the oxidation of the SS substrate during annealing, with Cr and Fe oxides as the most likely oxidation products, and the likely presence of intrinsic oxygen functionalities on the carbon surface.

The resulting morphology after sensitization is shown in the SEM images of Fig. 3. In both SCT400 and SCT550 electrodes, the thickness of the Bi₂S₃ sensitizing film increases with deposition time, being relatively thin at 3 h, but compromising the porosity of the matrices at 6 h and inhibiting electrolyte penetration. The elemental composition of these

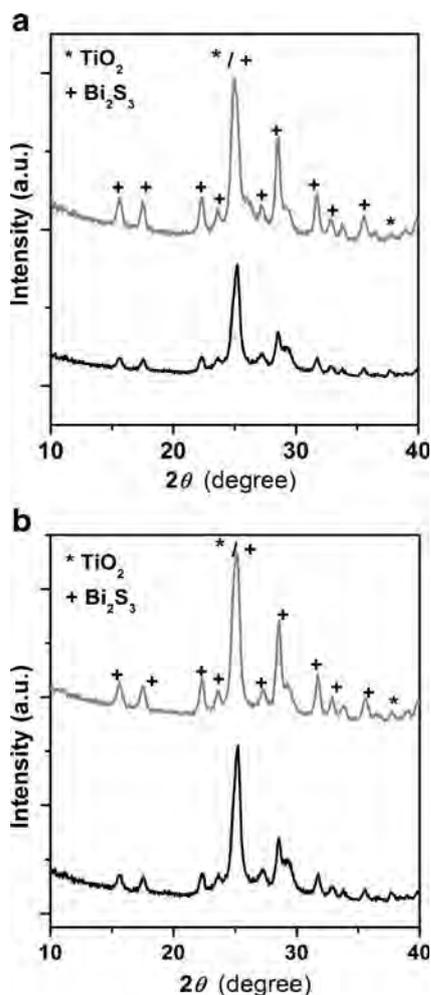
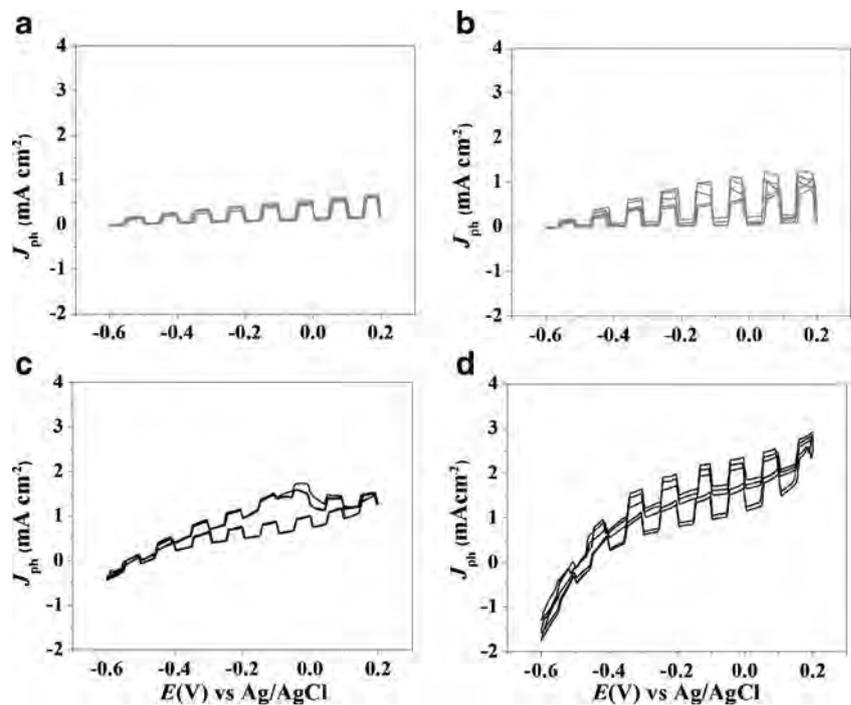


Fig. 4 XRD patterns of SCT400 (a) and SCT550 (b) matrices sensitized with Bi₂S₃ deposited for 3 h (black line) and 6 h (gray line)

Fig. 5 Photoelectrochemical response of sensitized electrodes based on MWCNT-TiO₂ matrices air annealed at 400 °C. Blanks: **a** ST400_B3, **b** ST400_B6. Matrices: **c** SCT400_B3, **d** SCT400_B6. Electrolyte, 0.25 M polysulfide



electrodes is presented in Table 3. To avoid the interference of the SS substrate, the films were detached and analyzed as powders. Interestingly, the values of the O/Ti ratio are significantly higher than 2 for SCT400_B powders, but just slightly above the stoichiometric value of TiO₂ in those powders with

low carbon content, confirming the presence of intrinsic oxygen functionalities in the core-shell SCT400 matrix. The standard deviation values shown for O/Ti and S/Bi ratios is obtained though the analysis of several samples of each material in different areas in order to obtain a significant value.

Fig. 6 Photoelectrochemical response of sensitized electrodes based on MWCNT-TiO₂ matrices air annealed at 550 °C. Blanks: **a** ST550_B3, **b** ST550_B6. Matrices: **c** SCT550_B3, **d** SCT550_B6. Electrolyte, 0.25 M polysulfide

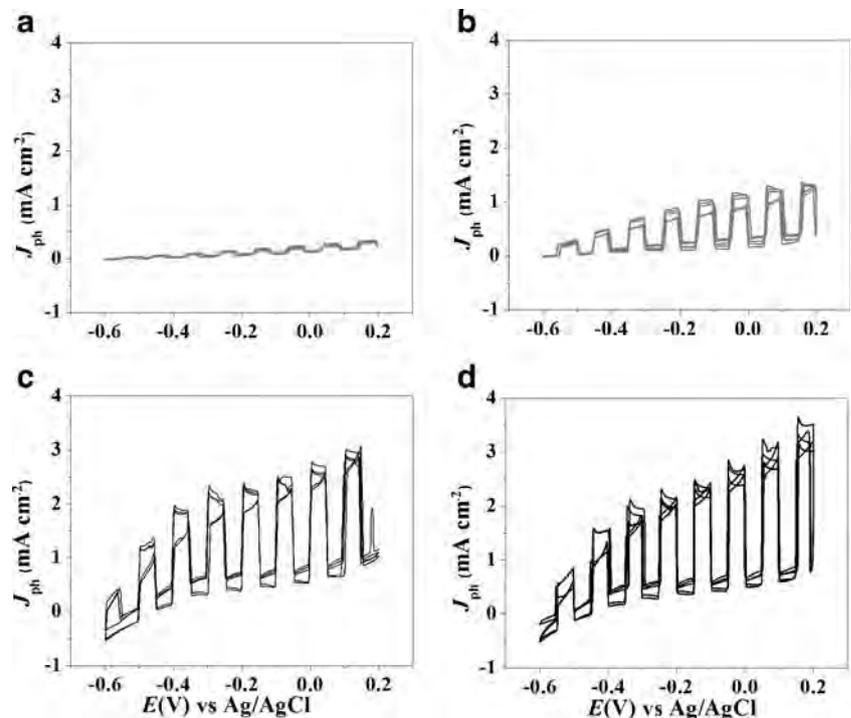
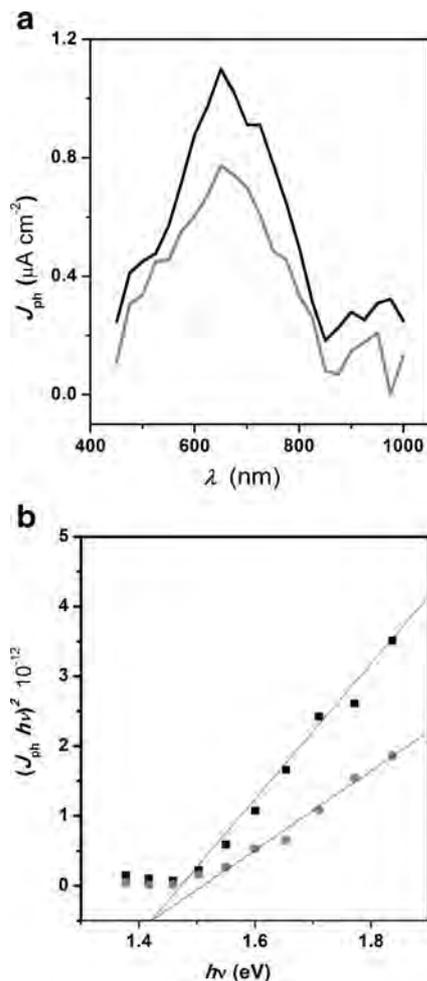


Table 4 Flat band potential, short circuit current, and fill factor for SS/MWCNT-TiO₂ electrodes with and without Bi₂S₃ sensitization

Sample	E_{FB} vs. E_{ref} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF
SCT400	-0.26	–	–
SCT550	-0.28	–	–
SCT400_B3	-0.52	0.3	0.1
SCT550_B3	-0.70	1.7	0.5
SCT400_B6	-0.56	0.6	0.1
SCT500_B6	-0.76	1.6	0.4

Panels a and b of Fig. 4 show the XRD results of the sensitized matrices, where only the peaks assigned to the anatase and bismuthinite phases are evident. The shoulder near the 25° peak corresponds to the diffraction of the graphitized CNT core in the SCT400 electrodes. The combined diffraction of anatase and bismuthinite peak at $2\theta=25^\circ$ can

**Fig. 7** Spectral response (a) and band gap determination (b) in 0.25 M polysulfide of SCT550 matrices sensitized with Bi₂S₃ deposited for 3 h (black line) and 6 h (gray line)

be compared with the diffraction at $2\theta=28.5^\circ$, the (211) plane of bismuthinite, to determine the sensitization efficiency in both matrices as a function of deposition time. The ratio $I(25^\circ)/I(28^\circ)$ decreases with deposition time in both matrices, but is very similar between equivalent matrices (i.e., SCT400_B3 vs. SCT550_B3) suggesting marginally higher deposition efficiency in the core-shell structures. The small difference in TiO₂ crystallite size in both matrices (13 nm in SCT400 and 16 nm in SCT550) does affect the crystallite size of Bi₂S₃ (~21 nm).

Photoelectrochemical characterization

The photoelectrochemical response of the sensitized electrodes in 0.25 M polysulfide is presented in Figs. 5 and 6 under pulsed light. The current density vs. potential curve was measured at a scan rate of 10 mV s⁻¹, using 5-s dark/illumination intervals. Figure 5 shows the results of sensitized matrices based on SCT400, the coaxial cable microstructure; it also shows the results of sensitized TiO₂ films without MWCNT (blanks). Apparently, the blanks show an enhanced photocurrent at increasing deposition time (Fig. 5b) that quickly decreases with cycling to reach a constant value similar to the one in ST400_B3 (Fig. 5a). Electrodes with a C/Ti ratio >6 show capacitive currents associated with double-layer accumulation, which explains the lower photocurrent densities in these systems relative to those without carbon (at 0 V vs. Ag/AgCl, the photocurrent of SCT400_B3 and SCT400_B6 are 0.25 and 0.8 mA cm⁻², respectively, while ST400_B3 and ST400_B6 show 0.5 and 1.2 mA cm⁻², correspondingly). Charge accumulation induces recombination of photogenerated carriers instead of the intended directionality of the core/shell structure towards the collector. For the sensitized electrodes based in MWCNT-TiO₂ air annealed at 550 °C, the C-doped TiO₂ ribbons (Fig. 6) show photocurrent densities highly reproducible and larger than those reported by the blanks; here, for C/Ti ratio <2.5, the capacitive current is minimum. At 0 V vs. E_{ref} , the photocurrent of blank electrodes do increase with deposition time, from 0.3 to 1.04 mA cm⁻², whereas for SCT550_B electrodes, the photocurrent is similar, around 1.6–1.7 mA cm⁻², suggesting limiting phenomena that are thickness related.

Table 4 summarizes the flat band potential (E_{FB}), fill factor (FF), and short circuit current (J_{SC} at 0 V vs. Ag/AgCl) of the sensitized matrices obtained from Fig. 6. E_{FB} values correspond to the electrode potential with zero photocurrent, and FF was calculated according to the following equation:

$$\text{FF} = \frac{W_{\text{max}}}{V_{\text{OC}} \times I_{\text{SC}}} \quad (1)$$

where W_{max} is the maximum power delivered to an external load, V_{OC} is the open circuit voltage, and I_{SC} is the short

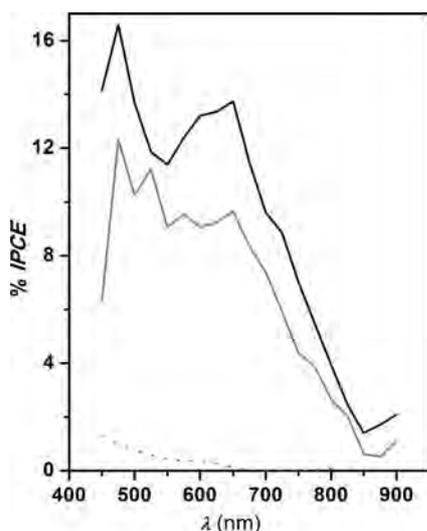
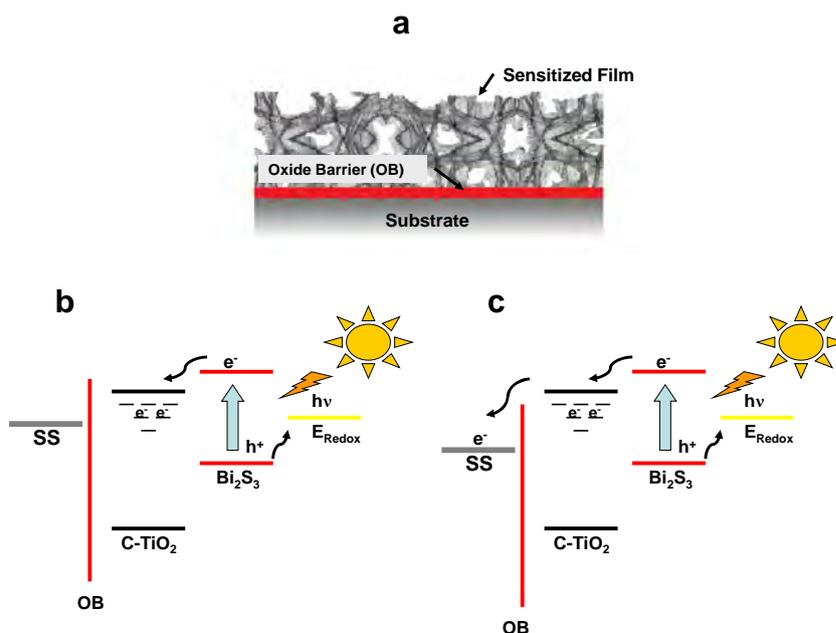


Fig. 8 %IPCE of SCT550 matrices sensitized with Bi₂S₃ for 3 h (black line) and 6 h (gray line). The response of the matrix is also shown as a dashed line

circuit current. According to these parameters, the best electrode is SCT550_B3, with $J_{SC} > 1.7 \text{ mA cm}^{-2}$ and $FF=0.5$. The thicker electrode SCT550_B6 shows lower FF, indicative of a large series resistance limiting the photocurrent. Table 4 also includes the values of E_{FB} prior to sensitization, obtained from Fig. 5; they are more positive than those reported after sensitization, confirming the proper positioning of the tandem semiconductors when the flat band potentials are close to the conduction band. Notice also the more negative E_{FB} (larger driving force) of electrodes based in C-doped TiO₂ arrays.

Scheme 1 Diagram of the sensitized electrode (a) and its electron transfer mechanism without external polarization (b) and under forward bias (c)



Further insight into the relevant processes affecting the sensitized SCT550 matrices can be obtained from the spectral response taken in 0.25 M polysulfide, with illumination fluxes in the range of 6 and 23 $\mu\text{W cm}^{-2}$ and without correction for the strong absorption of the colored electrolyte. Figure 7a shows a broad response that peaks at 650 nm and is more intense for electrodes sensitized for 3 h, in agreement to the lower series resistance and recombination losses expected in a thinner film (i.e., most of the trap states are at Bi₂S₃ grain boundaries). From the spectral response, the forbidden gap was calculated using the equation proposed by Di Quarto [35]. Figure 7b shows the direct transition of crystalline Bi₂S₃ [36–40], where the extrapolated lines indicate a band gap of 1.4 eV for both deposition times. Disappointingly, particle size control was not achieved at the chemical deposition time and concentrations used in this study; XRD analysis indicates a single particle size for the deposited chalcogenide, in agreement with the optical data.

The percentage of incident photon conversion efficiency (%IPCE) obtained at open circuit potential for the SCT550 matrices with and without sensitization is shown in Fig. 8. It was calculated according to the following equation:

$$\%IPCE = \frac{1,240 \times I_{SC}}{\lambda(\text{nm}) \times I_{INC}} \times 100 \quad (2)$$

where I_{INC} is the incident light power. Without sensitization and near the UV range, the %IPCE of SCT550 is around 7 %, which is higher than that reported for TiO₂ nanotubes under open circuit conditions. In the visible region, SCT550 has %IPCE < 2 %, while SCT550_B3 and SCT550_B6 show

maxima of 16.6 and 12.3 %, respectively. These values were not corrected for electrolyte absorption and therefore must be considered lower limits. Another feature that must be commented on is the apparent increase in IPCE above 850 nm due to the tailing of the photocurrent spectra, noticeable also in Fig. 7a. It could be related to the stray light of the second order of short-wavelength regions (400–500 nm) or to sensitization phenomena outside the scope of this work.

Although promising, the enhancement in SCT550_B3 does not seem to be in qualitative agreement with the increment in the surface area of the mesoporous electrode. EDS analysis suggests the presence of oxide barriers at the substrate/film interface that might explain the lower-than-expected photocurrent and its enhancement at forward bias. According to Scheme 1, this barrier could jeopardize charge transfer and promotes recombination of photogenerated carriers. Elimination of the oxide barrier at the substrate/film interface is relatively easy, and some strategies to transfer the mesoporous systems into more suitable substrates are in progress.

Conclusions

We demonstrated the synthesis and sensitization of MWCNT-TiO₂ arrays with Bi₂S₃ films obtained by chemical bath deposition. The annealing temperature of MWCNT-TiO₂ matrices causes significant changes in the electrodes' microstructure and C/TiO₂ ratio, with the coaxial cable structure showing the largest porosity. Nevertheless, the best performance was observed in electrodes based in C-doped TiO₂ arrays, due to their most negative E_{FB} (larger driving force) and lower tendency to charge accumulation. Chemical bath deposition for more than 3 h decreases the porosity of the array, inhibiting electrolyte penetration and increasing recombination events in the thicker absorbing layer. The power conversion efficiency is limited by the appearance of a semiconductor oxide barrier at the substrate/film interface and also by thickness-related phenomena.

Acknowledgments The authors are grateful to R. Morán, O. Gomez-Daza, and P. Altuzar for technical assistance and to projects DGAPA (IN106912)-UNAM and CONACyT (153270)-México for financial support. JCCY acknowledges the fellowship given by CONACyT-México.

References

- Kongkanand A, Martínez Domínguez R, Kamat PV (2007) Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons. *Nano Lett* 7(3):676–680
- Brown P, Takechi K, Kamat PV (2008) Single-walled carbon nanotubes scaffolds for dye sensitized solar cells. *J Phys Chem C* 112:4776–4782
- Kim SL, Jang S-R, Vittal R, Lee J, Kim K-J (2006) Rutile TiO₂-modified multi-wall carbon nanotubes in TiO₂ film electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Appl Electrochem* 36:1433–1439
- Lee TY, Alegaonkar PS, Yoo JB (2007) Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes. *Thin Solid Films* 515:5131–5135
- Lee K-M, Hu C-W, Chen H-W, Ho K-C (2008) Incorporation of carbon nanotube in low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92:1628–1633
- Chan Y-F, Wang C-C, Chen B-H, Chen C-Y (2013) Dye-sensitized solar cells based on nanocomposite photoanode containing plasma-modified multi-walled carbon nanotubes. *Prog Photovolt Res Appl* 21:47–57
- Chen J, Li B, Zheng J, Zhao J, Zhu Z (2012) Role of nanotubes in dye-sensitized TiO₂-based solar cells. *J Phys Chem C* 116:14848–14856
- Wang H, Lewis JP (2005) Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂. *J Phys Condens Matter* 17:L209–L213
- Wu G, Nashikawa T, Ohtani B, Chen A (2007) Synthesis and characterization of carbon-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light response. *Chem Mater* 19:4530–4537
- Park Y, Kim W, Park H, Tachikawa T, Majima T, Choi W (2009) Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. *Appl Catal, B* 91:355–361
- Wang X, Meng S, Zhang X, Wang H, Zhong W, Du Q (2007) Multi-type carbon doping of TiO₂ photocatalyst. *Chem Phys Lett* 444:292–296
- Wojtoniszak M, Dolat D, Morawki A, Mijowska E (2012) Carbon modified TiO₂ for photocatalysis. *Nanoscale Res Lett* 7:235–240
- Zou X-Z, Li G-D, Zhao J, Su J, Wei X, Wang K-W, Wang Y-N, Chen J-S (2012) Light driven preparation, microstructure and visible-light photocatalytic property of porous carbon-doped TiO₂. *Int J Photoenergy* 2012:720183–720191
- Park JH, Kim S, Bard AJ (2006) Novel carbon doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. *Nano Lett* 2(1):24–28
- Murphy AB (2008) Does carbon doping of TiO₂ allow water splitting in visible light? Comments on “Nanotube enhanced photoresponse of carbon modified (CM)-n-TiO₂ for efficient water splitting”. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92(3):363–367
- Cheng C, Sun Y (2012) Carbon doped TiO₂ nanowire arrays with improved photoelectrochemical water splitting performance. *Appl Surf Sci* 263:273–276
- Chu D, Yuan X, Qin G, Xu M, Zheng P, Zha L (2008) Efficient carbon-doped nanostructured TiO₂ (anatase) film for photoelectrochemical solar cells. *J Nanoparticle Res* 10:357–363
- Al Sharab JF, Halim H, Ahmed S, Asefa T, Birnie DP, Tse SD, Kear BH (2011) Flame synthesis of C-doped TiO₂ nanopowders for dye sensitized solar cells. *Microsc Microanal* 17(2):1694–1695
- Taziwa R, Meyer EL, Sideras-Haddad E, Erasmus RM, Manikandan E, Mwakikunga BW (2012) Effect of carbon modification on the electrical, structural, and optical properties of TiO₂ electrodes and their performance in lab-scale dye sensitized solar cells. *Int J Photoenergy* 2012:904323–904331
- Moon S-J, Itzhaik Y, Yum J-H, Zakeeruddin SM, Hodes G, Gratzel M (2010) Sb₂S₃-based mesoscopic solar cells using an organic hole conductor. *J Phys Chem Lett* 1:1524–1527
- Tubtimtae A, Lee M-W, Wang G-J (2011) Ag₂Se quantum dot sensitized solar cells for full spectrum light harvesting. *J Power Sources* 196:6603–6608
- Bedja I, Hagfeld A (2011) FeS₂ quantum dots sensitized metal oxide photoelectrodes: photoelectrochemistry and photoinduced absorption spectroscopy. *Adv Optoelectron* 2011:824927–824932
- Lin M-C, Lee M-W (2011) Cu_{2-x}S quantum dot sensitized solar cells. *Electrochem Commun* 13:1376–1378
- Mali SS, Desai SK, Kalagi SS, Betty CA, Boshale PN, Devan RS, Ma Y-R, Patil PS (2012) PbS quantum dot sensitized anatase TiO₂

- nanocorals for quantum dot-sensitized solar cells applications. *Dalton Trans* 41:6130–6136
25. Mora-Seró I, Giménez S, Fabregat-Santiago F, Gómez R, Shen Q, Toyoda T, Bisquert J (2009) Recombination in quantum dot sensitized solar cells. *Acc Chem Res* 42:1848–1857
 26. Lee HJ, Yum JH, Leventis HC, Zakeeruddin SM, Haque SA, Chen P, Seok SI, Grätzel M, Nazeeruddin MK (2008) CdSe quantum dot-sensitized solar cells exceeding efficiency 1% at full sun intensity. *J Phys Chem C* 112:11600–11608
 27. Bang JH, Kamat PV (2009) Quantum dot sensitized solar cells. A tale of two semiconductor nanocrystals: CdSe and CdTe. *ACS Nano* 3:1467–1476
 28. Hodes G (2008) Comparison of dye and semiconductor-sensitized porous nanocrystalline liquid junction solar cells. *J Phys Chem C* 112:17778–17787
 29. Rühle S, Shalom M, Zaban A (2010) Quantum dots sensitized solar cells. *Chemphyschem* 11:2290–2304
 30. Ju T, Graham RL, Zhai G, Rodriguez YW, Breeze AJ, Yang L, Alers GB, Carter SA (2010) High efficiency mesoporous titanium oxide PbS quantum dot solar cell at low temperature. *Appl Phys Lett* 97:043106
 31. Chen J, Li C, Zhao DW, Lei W, Zhang Y, Cole MT, Chu DP, Wang BP, Cui YP, Sun XW, Milne WI (2010) A quantum dot sensitized solar cell based in vertically aligned carbon nanotube templated ZnO arrays. *Electrochem Commun* 12:1432–1435
 32. Sun S, Gao L, Liu Y, Sun J (2011) Assembly of CdSe nanoparticles on graphene for low-temperature fabrication of quantum dot sensitized solar cell. *Appl Phys Lett* 98:093112
 33. Aguilar-Elguézabal A, Antúnez W, Alonso G, Paraguay Delgado F, Espinosa F, Miki-Yoshida M (2006) Study of carbon nanotube synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diam Relat Mater* 15(9):1329–1335
 34. Lara-Romero J, Calva-Yañez JC, López-Tinoco J, Alonso-Nuñez G, Jiménez-Sandoval S, Paraguay-Delgado F (2011) Temperature effect on the synthesis of multi-walled carbon nanotubes by spray pyrolysis of botanical carbon feedstocks: turpentine, α -pinene and β -pinene. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct* 19:483–496
 35. Di Quarto F, Sunseri C, Piazza S, Romano MC (1997) Semiempirical correlation between optical band gap values of oxides and the difference of electronegativity of the elements. Its importance for a quantitative use of photocurrent spectroscopy in corrosion studies. *J Phys Chem B* 101:2519–2525
 36. Rincón ME, Sánchez M, George PJ, Sánchez A, Nair PK (1998) Comparison of the properties of bismuth sulfide thin films prepared by thermal evaporation and chemical bath deposition. *J Solid State Chem* 136:167–174
 37. Mahmoud SA (2001) Influence of preparation parameters on physical properties of Bi_2S_3 films prepared by the spray pyrolysis method. *Physica B* 301:310–317
 38. Ahire RR, Deshpande NG, Gudage YG, Sagade AA, Chavhan SD, Phase DM, Sharma R (2007) A comparative study of the physical properties of CdS, Bi_2S_3 and composite Cds- Bi_2S_3 thin films for photosensor application. *Sensors Actuators A Phys* 140:207–214
 39. Ubale AU, Daryapurkar AS, Mankar RB, Raut RR, Sangawar VS, Bhosale CH (2008) Electrical and optical properties of Bi_2S_3 thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Mater Chem Phys* 110:180–185
 40. Begum A, Hussain A, Rahman A (2011) Preparation and characterization of bismuth sulphide nanocrystalline thin films by chemical bath deposition method in acidic aqueous media. *Chalcogenide Lett* 8(4):283–289