

FABRICACIÓN DE FOTOÁNODOS BASADOS EN NANOTUBOS DE TiO_2
SENSIBILIZADOS CON PUNTOS CUÁNTICOS DE CdS/CdTe PARA GENERAR
ENERGÍA ELÉCTRICA EN CELDAS SOLARES

LILIANA ANDREA CÁRDENAS ARENAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

FABRICACIÓN DE FOTOÁNODOS BASADOS EN NANOTUBOS DE TiO_2
SENSIBILIZADOS CON PUNTOS CUÁNTICOS DE CdS/CdTe PARA GENERAR
ENERGÍA ELÉCTRICA EN CELDAS SOLARES

LILIANA ANDREA CÁRDENAS ARENAS

Trabajo de grado de investigación para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

ANGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES
Profesor Asociado, Dr. en Ciencias Químicas

Codirector

ANDRÉS FABIÁN GUALDRÓN REYES
Químico, M.Sc

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

A mis padres por hacer mis sueños parte de los suyos.

A mi hermana, mi mejor amiga y mi alma gemela.

A mi perro Fox por enseñarme a amar y respetar a aquellos que no tienen voz.

A Andrés, el belay de la ruta de mi vida.

*Al profesor Ángel, a Andrés Gualdrón y a Fabián, grandes personas y grandes maestros,
de quienes es imposible no contagiarse del amor y la pasión por la ciencia.*

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), al Dr. Darío Yesid Peña Valletero del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) y a la profesora Martha Niño del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por facilitar los equipos necesarios para la realización de este proyecto. Al Dr. Vladimir Kouznetsov y al M. en Ing. Carlos Martínez del Laboratorio de Síntesis Orgánica y Biomolecular por proporcionar los puntos cuánticos de CdTe. Al proyecto Colciencias “Desarrollo de nuevos materiales semiconductores para aplicaciones fotoelectroquímicas” (código 110265843664, código VIE 8836) por la financiación de este trabajo. Al profesor Dr. Ángel M. Meléndez y al M.Sc. Andrés Guadrón por la dirección de esta investigación, y al seminario del “Semillero en Nanociencias y Nanotecnología” del CIMBIOS-CMN por permitirme formar parte de este grupo que estimula la investigación y la formación integral.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	13
1. ANTECEDENTES.....	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
3.1. PREPARACIÓN DE FOTOÁNODOS DE TiO ₂ NANOESTRUCTURADOS	18
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO ₂	18
3.3. PREPARACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TNT/CdS/CdTe.....	19
3.4. MEDICIONES FOTOVOLTAICAS DE LA CELDA SOLAR ENSAMBLADA	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1. MORFOLOGÍA DE LAS MEMBRANAS DE DIÓXIDO DE TITANIO	22
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LAS MEMBRANAS DE DIÓXIDO DE TITANIO.....	23
4.3. MEDICIONES DE FOTOPOTENCIAL Y FOTOELECTROQUÍMICAS	25
4.4. SENSIBILIZACIÓN DE LOS TNT Y EFICIENCIA FOTOVOLTAICA DE LA CELDA SOLAR.....	28
5. CONCLUSIONES	30

6.	RECOMENDACIONES	31
	BIBLIOGRAFÍA.....	32
	REFERENCIAS	34

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros fotovoltaicos obtenidos para los diferentes fotoánodos preparados.29

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Fotografía de una membrana de TNT antes y después de ser desprendida del sustrato de Ti. 22
- Figura 2. Imágenes FESEM de la superficie y sección transversal de los TNT obtenidos a 2 h (a, a'), 2.5 h (b, b') y 3 h (c, c') de anodización. 23
- Figura 3. Espectros de XPS representativos de las membranas de TNT. Espectro general (a) y de alta resolución del (b) N 1s, (c) F 1s, y (d) Ti 2p para la membrana obtenida a 2.5 h. 24
- Figura 4. Fotoánodo transparente de nanotubos de TiO_2 alineados verticalmente. 25
- Figura 5. a) Mediciones de potencial a circuito abierto obtenidas con encendido y apagado de una lámpara de luz visible, y b) Fotovoltamperogramas registrados a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} para los fotoánodos transparentes de TNT obtenidos a 2.0 h, 2.5 h y 3.0 h. Electrolito: $1.0 \text{ M Na}_2\text{S}$ 26
- Figura 6. Fotovoltamperograma ($\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$) representativo de un electrodo de nanotubos de TiO_2 alineados verticalmente obtenido sobre una lámina de Ti anodizada por 2.5 h. Electrolito: $1.0 \text{ M Na}_2\text{S}$. 27
- Figura 7. Curvas corriente-voltaje para los fotoánodos basados en TNT, TNT/2-CdTe, TNT/4-CdTe, TNT/6-CdTe, TNT/CdS y TNT/CdS/4-CdTe. 28

RESUMEN

TÍTULO: FABRICACIÓN DE FOTOÁNODOS BASADOS EN NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS CON PUNTOS CUÁNTICOS DE CdS/CdTe PARA GENERAR ENERGÍA ELÉCTRICA EN CELDAS SOLARES *

AUTORES: Cárdenas Arenas, Liliana Andrea **

PALABRAS CLAVES: Energía fotovoltaica, celda solar, fotoánodo, puntos cuánticos, nanotecnología, fotoelectroquímica

DESCRIPCIÓN: Nanotubos de TiO₂ (TNT) verticalmente alineados de diferentes longitudes y diámetro de poro fueron sintetizados mediante anodización electroquímica de Ti en una solución de fluoruro de amonio en una mezcla etilenglicol/agua, variando el tiempo de anodización a 2.0, 2.5 y 3.0 h. Se realizó una segunda anodización con el propósito de formar una capa amorfa entre los TNT y el sustrato metálico, la cual fue disuelta por tratamiento químico para obtener membranas semiconductoras transparentes. Las membranas de TNT fueron depositadas sobre vidrio conductor ITO utilizando un sol de B-TiO₂. La morfología, la composición química y las especies presentes en el material fueron determinadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS); además sus propiedades fotoelectroquímicas fueron estudiadas por mediciones de fotopotencial y fotovoltamperometría bajo luz visible. Al aumentar el tiempo de anodización, la longitud y diámetro de poro de los TNT se incrementó. Los TNT obtenidos a 2.5 h presentaron la mayor fotocorriente debido a la presencia de los estados donores Ti³⁺ por un codopaje de N y F mejorando el transporte de electrones fotogenerados. El fotoánodo de TNT con las mejores propiedades fotoelectroquímicas fue sensibilizado con CdS por el método SILAR y, por otro lado, con puntos cuánticos de CdTe preparados por síntesis coloidal, por inmersión a 2, 4 y 6 h. El fotoánodo TNT/CdS fue sensibilizado con CdTe durante 4 h de inmersión. Una vez evaluados los materiales antes mencionados, se preparó un fotoánodo TNT/CdS/CdTe para mejorar la eficiencia de conversión bajo AM 1.5G de iluminación solar simulada.

*Proyecto de grado (proyecto de investigación.)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Profesor, Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Codirector: M.Sc Andrés Fabián Gualdrón Reyes.

ABSTRACT

TITLE: FABRICATION OF TRANSPARENT TiO₂ NANOTUBE-BASED PHOTOANODES FOR CdS/CdTe QUANTUM DOTS CO-SENSITIZED SOLAR CELLS*

AUTHORS: Cárdenas Arenas, Liliana Andrea **

KEYWORDS: photovoltaic energy, solar cells, photoanode, quantum dots, nanotechnology, photoelectrochemistry

DESCRIPTION: Oriented transparent TiO₂ nanotubes (TNT) with different pore diameter and length were grown on Ti plates by electrochemical anodization in a fluoride-containing electrolyte based on ethyleneglycol/water, varying the anodization time at 2.0, 2.5 and 3.0 h. In order to obtain a nanostructures membrane, TNT were detached through a second anodization under similar experimental conditions and deposited on ITO glass using a B-TiO₂ sol solution. The morphology, chemical environment and species presented in the materials were characterized by field-emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), while their photoelectrochemical performance was investigated by photopotential and photovoltammetry measurements under visible light. To increase the anodization time, the diameter and length of TiO₂ nanotubes are increased. The TNT obtained after 2.5 h showed the highest photocurrent due to presence of Ti³⁺ donor states by N, F co-doping, increasing the amount of photogenerated electrons transported to back collector. TNT photoanode with the best photoelectrochemical performance was sensitized with CdS by SILAR method. On other hand, CdTe quantum dots prepared via colloidal synthesis were deposited on TNT photoanodes for 2, 4 and 6 h. In addition, TNT/CdS was loaded with CdTe quantum dots for 4 h. TNT/CdS/CdTe photoanode reach the highest conversion efficiency under AM 1.5G simulated solar illumination.

*Degree project (research project)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Professor, Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Coadviser: M.Sc. Andrés Fabián Gualdrón Reyes

INTRODUCCIÓN

Actualmente ha aumentado el interés en buscar fuentes de energías alternativas que reemplacen los recursos energéticos tradicionales, y disminuya el impacto ambiental producido por los combustibles fósiles. La energía solar es la energía alternativa natural más atractiva debido a que es una fuente de energía limpia e inagotable [1].

La energía solar puede ser transformada en energía eléctrica por medio de captadores de luz, usando por ejemplo celdas fotovoltaicas. Existen distintos tipos de celdas solares, entre las que se encuentran las celdas solares de cuarta generación, las cuales son sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC, por sus siglas en inglés) [2]. Para la elaboración de QDSS se ha incentivado el uso de puntos cuánticos (QDs) basados en CdS, CdSe y CdTe debido a su band gap estrecho, que extiende la colección de luz a la región visible y mejora su eficiencia de conversión de energía. Los QDs se depositan en semiconductores como el TiO₂ que tienen un alto band gap generando electrones y promoviendo su transporte a través del dispositivo [3].

Para que haya una eficiente colección de carga es deseable un transporte rápido de electrones y una recombinación lenta de electrones-huecos, la cual puede ser conseguida con matrices de orientación vertical como los nanotubos [4]. Las matrices de nanotubos de TiO₂ altamente ordenadas (TNT por sus siglas en inglés) se preparan en una lámina de titanio (Ti) de alta pureza por el proceso de anodización electroquímica, y una vez desprendidos en forma de membrana se adhieren sobre un vidrio conductor transparente permitiendo una iluminación frontal de la celda solar que mejora su rendimiento fotovoltaico [5].

Entre los desafíos actuales para la colección de luz, el transporte de electrones a través del fotoánodo y la eficiencia de conversión de energía de celdas solares se encuentran la modificación de nanotubos de TiO₂, además de mejorar las características de la interfase membrana/vidrio conductor. Por lo anterior, el presente proyecto propone el desarrollo de

un material nanoestructurado a base de TNT y puntos cuánticos para la producción de energía eléctrica a partir de luz visible.

1. ANTECEDENTES

Actualmente existe una necesidad global por contar con fuentes de energías alternativas debido a la disminución de los recursos energéticos tradicionales, así como por el impacto ambiental producido por los hidrocarburos. La energía solar es una fuente de energía renovable, la cual es transformada en energía eléctrica mediante el uso de celdas solares [6]. Entre las celdas solares se encuentran las QDSSC, que utilizan QDs inorgánicos como los calcogenuros de cadmio (CdS, CdSe y CdTe) que tienen un estrecho band gap comparado con el TiO₂, alta fotoactividad y alto coeficiente de extinción molar, lo que mejora la eficiencia de conversión de energía al extenderse la colección de luz del dispositivo a la región visible [7]. Se han alcanzado eficiencias de conversión hasta del 4.22 % para celdas solares de TNT co-sensibilizadas con QDs de CdS/CdSe/ZnS [2].

En las QDSSC, los electrones del sensibilizador son inyectados desde la banda de conducción de los QDs hacia los estados aceptores del TiO₂, los cuales luego son transportados al colector de corriente y posteriormente al electrodo auxiliar a través del circuito externo de la celda [8]. En el caso de fotoánodos nanoparticulados de TiO₂ se tiene la desventaja que están desordenados y tienen numerosos límites de grano, lo que limita el proceso de transporte de electrones y disminuye la eficiencia de conversión de energía. Mientras que las matrices de orientación vertical tales como nanotubos permiten una mayor eficiencia en la colección de carga dada por un transporte rápido de electrones y una recombinación lenta de electrones-huecos [8]. Por tanto, en una QDSSC el fotoánodo suele ser de TiO₂ nanoestructurado, el cual tiene una gran área superficial para coleccionar la mayor cantidad de electrones posible [9].

Las matrices de TNT se preparan por anodización electroquímica de una lámina de Ti en una solución electrolítica que contiene iones fluoruro, F⁻. Este proceso se genera mediante la formación de capas de óxidos en la superficie del metal y su posterior disolución, lo que lleva a la formación de cavidades verticales [7-10]. La longitud de los TNT es importante debido a que sus propiedades fotoelectroquímicas dependen en gran medida de ésta. La

longitud y el diámetro de poro de los nanotubos son directamente proporcional al tiempo y al potencial de anodización [5].

En el caso de las QDSSC basadas en TNT/Ti se requiere de una iluminación posterior, ya que los TNT son crecidos en una superficie opaca y la iluminación se realiza a través del cátodo, el cual refleja la luz incidente y además el electrolito absorbe la radiación en la región cercana al UV, lo que disminuye la eficiencia de conversión de la celda [7-11]. Por ello, la fabricación de NT-TiO₂ sobre sustratos transparentes ha sido implementada para iluminar directamente el fotoánodo y evitar pérdidas de intensidad de la luz. Por lo tanto, se propone fabricar TNT sobre sustratos transparentes como el ITO, de tal manera que la iluminación se haga directa sobre el fotoánodo para evitar pérdidas de intensidad de luz y por tanto mejorar el rendimiento fotovoltaico [5-9].

Existen varios métodos para la fabricación de TNT sobre un sustrato conductor transparente (por ejemplo, ITO o FTO), de los cuales uno de los más usados es la fabricación de matrices de nanotubos de TiO₂ orientados verticalmente formando membranas, seguido de un tratamiento de recocido para la formación de la fase de anatasa. Para separar la membrana de TNT del sustrato metálico se realiza un tratamiento químico o mecánico, luego se lleva a cabo la transferencia y adhesión de la membrana independiente de TNT al vidrio conductor, posteriormente se vuelve a realizar un tratamiento de recocido para la formación de la fase cristalina anatasa de TNT/ITO [5,12,13]. La fabricación de TNT por anodización de la película de Ti sobre un vidrio transparente presenta ventajas debido a una mayor transparencia lo que permite un mejor aprovechamiento de la iluminación [7-9].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Fabricar una celda solar a partir de un material de electrodo transparente de nanotubos de TiO_2 alineados verticalmente sensibilizados con puntos cuánticos de CdS y CdTe, que lleve a generar la mayor eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener un fotoánodo transparente a base de nanotubos de TiO_2 alineados verticalmente sobre un vidrio conductor que sea fotoactivo a la luz visible.
- Mejorar la eficiencia en la conversión de energía en una celda solar de un fotoánodo de TiO_2 sensibilizándolo con puntos cuánticos de CdTe y CdS.
- Evaluar si el ensamble de puntos cuánticos de CdTe/CdS aumenta la eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE FOTOÁNODOS DE TiO₂ NANOESTRUCTURADOS

Láminas de Ti fueron cortadas en dimensiones de 2 x 2.5 cm² y fueron pulidas con papel abrasivo de SiC, seguidamente fueron sonicadas en etanol y acetona, y lavadas con agua desionizada (DI), cada una por 5 min. La anodización se realizó en una celda de dos electrodos utilizando una lámina de Cu como cátodo y una solución electrolítica compuesta de 0.45% p/p de NH₄F y 2% p/p de DI en etilenglicol. El potencial suministrado entre los electrodos fue de 60V durante 2.0, 2.5 y 3.0 h. Las láminas fueron lavadas nuevamente con DI, secadas a 100°C y calcinadas durante 2 h a 400°C usando una rampa de calentamiento de 3°Cmin⁻¹. Con la finalidad de obtener una membrana transparente de nanotubos de TiO₂ (TNT) se realizó una segunda anodización durante 15 min, bajo las mismas condiciones experimentales del primer anodizado, para formar una capa amorfa entre el sustrato metálico y la membrana, la cual fue removida por tratamiento químico con H₂O₂ al 30% p/p por 2 min. Para obtener fotoánodos transparentes, las membranas de TNT fueron removidas del Ti y depositadas sobre un vidrio conductor ITO utilizando como adhesivo un sol de TiO₂ dopado con boro, cuya preparación se describe en un trabajo previo [14]. Los fotoánodos de TNT fueron secados a 100°C y calcinados a 400°C a una rampa de calentamiento de 3°Cmin⁻¹ durante 2 h.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO₂

2.2.1. Morfología y composición química. La morfología de los fotoánodos fue obtenida con un FESEM JOEL Quanta 650 FEG, el ambiente químico en la superficie de los materiales fue determinado por XPS usando un espectrómetro SPECS PHOIBOS 100 con analizador hemisférico operando con una energía de rayos X de 1486.6 eV de radiación K α de Al. Los picos obtenidos del espectro XPS de alta resolución de C 1s, O 1s, N 1s, F 1s y Ti 2p fueron determinados por el software CASA-XPS. La energía de calibración que se usó fue la del C 1s (284.6 eV).

2.2.2. Caracterización fotoelectroquímica. Las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoánodos de TNT fueron estudiadas en una celda de tres electrodos usando un potenciostato Autolab PGSTAT 302N. Como electrodo auxiliar y electrodo de referencia se utilizaron una barra de grafito y un electrodo de Ag/AgCl (3.0 M KCl) respectivamente. Una solución 1.0 M Na₂S se usó como electrolito soporte, la cual fue desaireada durante 20 min. Como fuente de iluminación se usó una lámpara de halogenuro metálico (MHN-TD Phillips, 60mWcm⁻²). El área geométrica expuesta de los fotoánodos fue 1.0 cm². Las mediciones de fotopotencial fueron realizadas a circuito abierto. Las mediciones de fotovoltamperometría se llevaron a cabo a una velocidad de 10mVs⁻¹ en dirección positiva desde el potencial de circuito abierto hasta 1.6V.

3.3. PREPARACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TNT/CdS/CdTe

Los fotoánodos de TNT fueron sensibilizados con QDs de CdTe con tamaño de partícula promedio de 4.2 nm medido por DLS. QDs de CdTe se sintetizaron siguiendo un procedimiento publicado en la literatura [15], brevemente se mezclaron 4 mmol de CdCl₂, 3.2 mmol de ácido tioglicólico y 200 mL de agua DI en un matraz de tres bocas de 250 mL bajo agitación vigorosa y atmósfera inerte de Ar. Se usó una solución de 2.0 N de NaOH para ajustar el pH de la mezcla a 10. El precursor de calcogenuro se preparó mezclando 0.6 mmol de NaBH₄ y 0.2 mmol de Te en 5 ml de agua DI bajo agitación vigorosa y atmósfera de Ar. La solución de NaHTe recién preparada se inyectó rápidamente en la solución del precursor de Cd y la mezcla final se calentó a reflujo durante 4 h. Los QDs obtenidos se purificaron por centrifugación a 5000 rpm durante 15 min. Los fotoánodos de TNT fueron inmersos en una dispersión de 50mM de QDs de CdTe durante 2, 4 y 6 h. Además, los fotoánodos de TNT fueron sensibilizados con QDs de CdS utilizando el método SILAR [7], el cual permite obtener QDs mediante la inmersión del sustrato dentro de precursores catiónicos y aniónicos por separado. Los fotoánodos fueron sumergidos en una solución de metanol de 0.1 M 3CdSO₄·8H₂O y 0.1 M Na₂S cada uno durante 1 min. Para depositar los QDs se realizaron varios ciclos SILAR. Posteriormente, el sustrato fue lavado entre cada inmersión con agua desionizada. Finalmente, los fotoánodos fueron inmersos en una

solución acuosa de 0.1 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.1 M Na_2S , realizando dos ciclos SILAR para depositar una capa de ZnS.

3.4. MEDICIONES FOTOVOLTAICAS DE LA CELDA SOLAR ENSAMBLADA

Seis celdas solares fueron elaboradas ensamblando los fotoánodos TNT, TNT/CdTe-2h, TNT/CdTe-4h, TNT/CdTe-6h, TNT/CdS y TNT/CdS/CdTe-4h. Para preparar el cátodo de CoS, se mezclaron 0.5 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.5 M Na_2S hasta formar una pasta negra. La pasta de CoS fue depositada sobre el ITO y secada a 100°C durante 15 min. Las celdas solares fueron llenadas con una solución de polisulfuros compuesta por 1.0 M de Na_2S y 1.0 M S. Las curvas de corriente-voltaje fueron obtenidas usando un potencióstato Autolab PGSTAT 204 bajo iluminación solar simulada de AM 1.5G, 75 mWcm^{-2} con un Suntest CPS + Simulador Solar (ATLAS, GmBH). El área geométrica expuesta del fotoánodo fue de 0.15 cm^2 .

Con el objetivo de determinar los parámetros de rendimiento de una celda (ecuación 1) se realizaron mediciones de corriente-voltaje, las cuales fueron usadas para hallar la corriente de cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente y voltaje de punto medio (J_{mp} y V_{mp} , respectivamente) de los diferentes fotoánodos preparados.

$$FF = \frac{J_{mp} \times V_{mp}}{J_{sc} \times V_{oc}}; \quad (1)$$

donde FF es el factor de colección y se define como la relación entre la potencia máxima real que se obtiene en la celda fotovoltaica y la potencia máxima teórica obtenida bajo condiciones de voltaje de circuito abierto y corriente de cortocircuito. Mediante este parámetro, se calculó la eficiencia de conversión de energía fotovoltaica utilizando la ecuación 2

$$\eta = J_{sc} \times V_{oc} \left(\frac{FF}{P} \right) \quad (2)$$

donde P es la intensidad de la luz incidente en la celda fotovoltaica ($P = 75 \text{ mWcm}^{-2}$, valor nominal de la intensidad del simulador solar).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. MORFOLOGÍA DE LAS MEMBRANAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

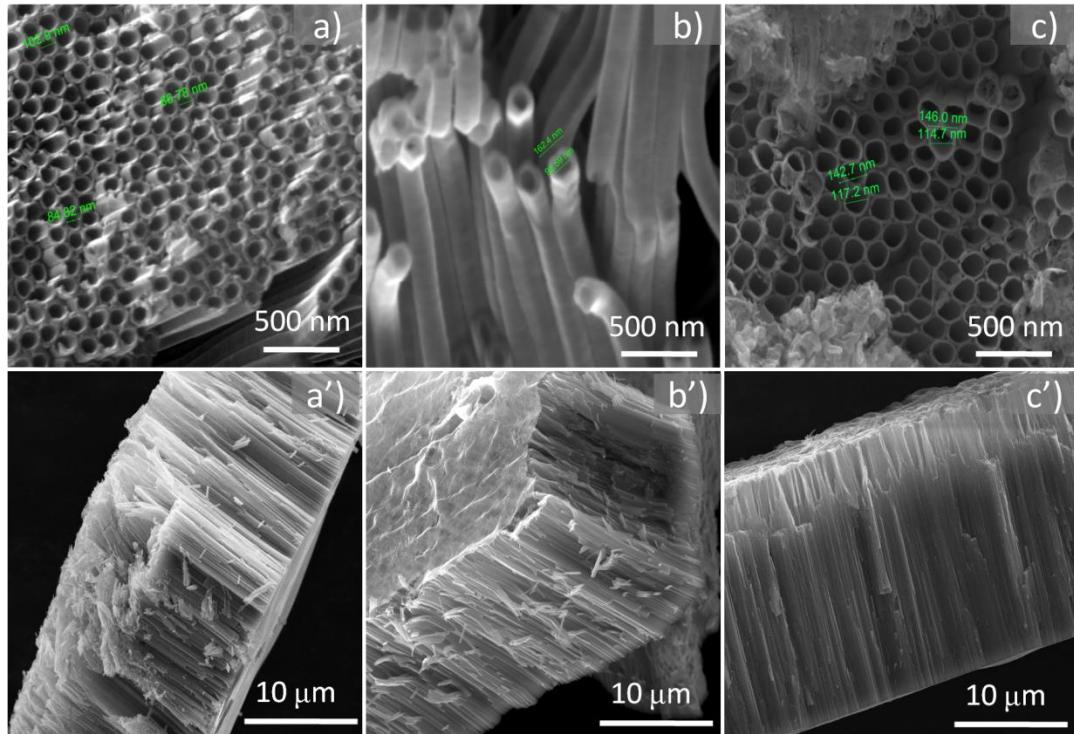
La Fig. 1 muestra la imagen de una lámina de Ti con doble anodización y una membrana obtenida después de ser desprendida del sustrato metálico. Con la finalidad de mostrar que la membrana está formada por TNT y que las distintas condiciones de anodizado llevaron a obtener estructuras de distintas características, las membranas fueron caracterizadas por FESEM.

Figura 1. Fotografía de una membrana de TNT antes y después de ser desprendida del sustrato de Ti.



En la Fig. 2 se muestran las imágenes FESEM de la superficie y sección transversal de las membranas transparentes de TNT orientados verticalmente, las cuales fueron obtenidas a tiempos de anodización de 2.0, 2.5 y 3h. Las membranas están formadas por nanotubos ordenados verticalmente con diámetros de poro promedio de 85.8 nm, 95.6 nm y 116.0 nm (Fig. 2a-c), con longitudes de 16.7 μm , 20.1 μm y 35.9 μm , respectivamente (Fig. 2a'-c'). Así, al aumentar el tiempo de anodización manteniendo constante la concentración de NH_4F y el potencial aplicado se disuelve en mayor grado la capa de óxido compacta formada en la superficie del Ti por los iones fluoruro, lo cual favorece el aumento del diámetro de poro y la longitud de los TNT.

Figura 2. Imágenes FESEM de la superficie y sección transversal de los TNT obtenidos a 2 h (a, a'), 2.5 h (b, b') y 3 h (c, c') de anodización.

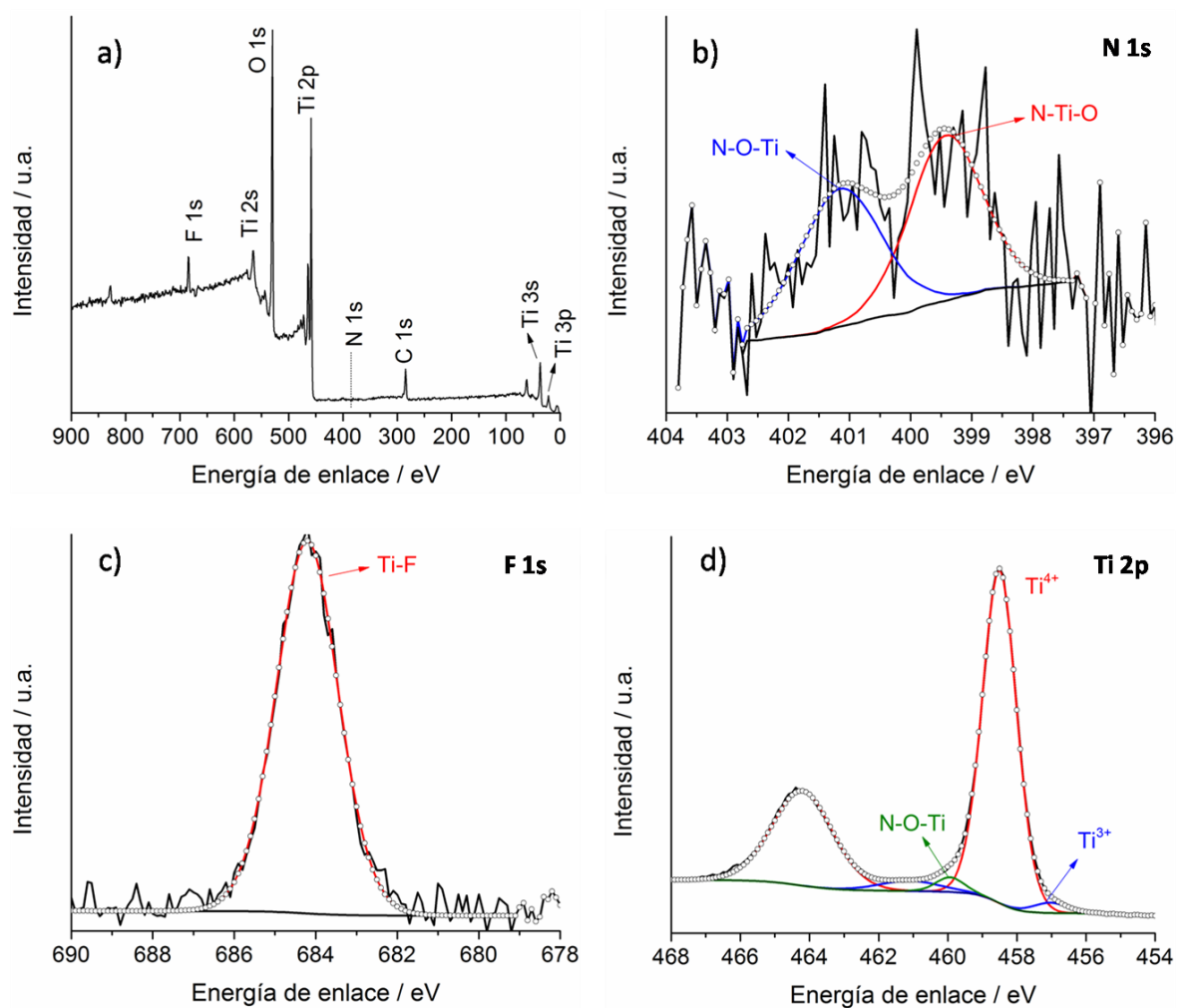


4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LAS MEMBRANAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

Con la finalidad de investigar las modificaciones químicas que pudieron haber experimentado las membranas de TNT durante el proceso de anodización, una caracterización superficial de los TNT crecidos a 2.5 h se realizó por un análisis de XPS. EN la Fig. 3a se muestra que los elementos Ti, O, C, N y F fueron identificado en el espectro general. El espectro XPS de alta resolución del N 1s (Fig. 3b) muestra dos señales a energías de enlace de 399.4 eV y 401.1 eV, los cuales son asociados a enlaces N-Ti-O y N-O-Ti en el TiO₂. Estas señales indican la presencia de N en posición sustitucional e intersticial en la red cristalina del TiO₂ [16]. El espectro XPS de alta resolución del F muestra una señal a 684.2 eV (Fig. 3c), la cual está asociada a la incorporación en el TiO₂ de flúor en posición sustitucional, a través de un enlace químico Ti-F. De acuerdo a la

literatura [17] se conoce que los átomos de flúor son incorporados en el TiO_2 como iones fluoruro, los cuales inducen la formación de estados donores Ti^{3+} en el semiconductor promoviendo la fotoactivación bajo luz visible. Lo anterior es confirmado por las señales a 457.0 eV y 461.1 eV (Fig. 3d), las cuales corresponden a $\text{Ti } 2p_{3/2}$ y $\text{Ti } 2p_{1/2}$ respectivamente, que son características del Ti^{3+} ; además, se presentan señales características de Ti^{4+} en la red del TiO_2 (458.5 eV) y del enlace N-O-Ti (459.9 eV). Lo anterior muestra la modificación del TiO_2 debido al codopaje de N y F en el semiconductor, lo cual podría contribuir a su fotoactivación en la región visible.

Figura 3. Espectros de XPS representativos de las membranas de TNT. Espectro general (a) y de alta resolución del (b) N 1s, (c) F 1s, y (d) Ti 2p para la membrana obtenida a 2.5 h.



4.3. MEDICIONES DE FOTOPOTENCIAL Y FOTOELECTROQUÍMICAS

Después de caracterizar las membranas de TNT, estas se depositaron sobre un vidrio conductor ITO para formar un fotoánodo, como se muestra en la Fig. 4. Es importante mencionar que la membrana fue adherida con un sol de B-TiO₂ con el propósito que al iluminar frontalmente la unión vidrio conductor/membrana de TNT sea fotoactiva a la luz visible.

Figura 4. Fotoánodo transparente de nanotubos de TiO₂ alineados verticalmente.

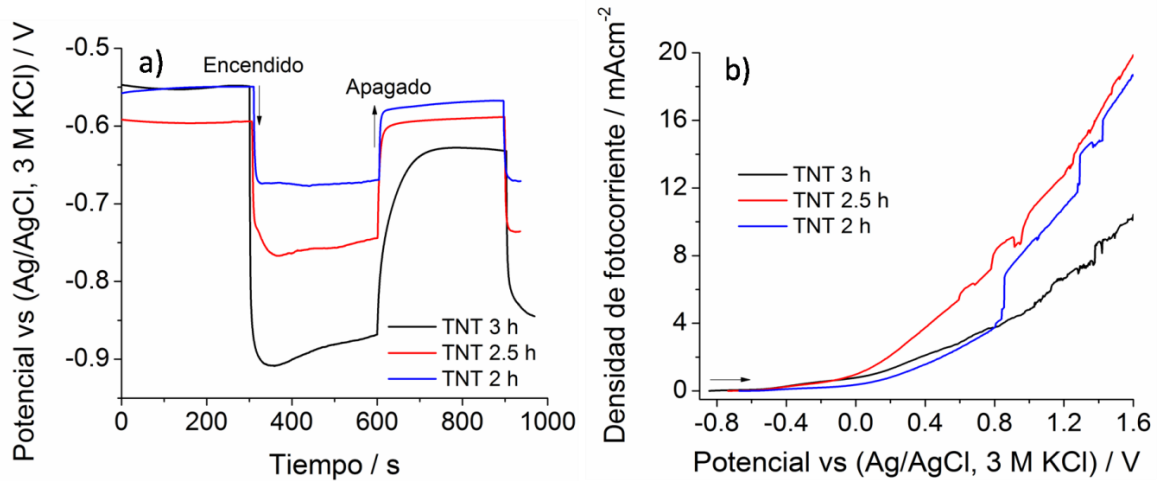


La Fig. 5a muestra las mediciones del potencial a circuito abierto obtenidas para los fotoánodos de TNT. Al iluminar los fotoánodos se observa un desplazamiento del fotopotencial a valores más negativos, debido a la acumulación de electrones fotogenerados en los materiales y a una semiconductividad tipo n. Al incrementar el tiempo de anodización se presenta un rápido aumento en el fotopotencial para los TNT crecidos a 2.0 h y 2.5 h, mientras que para los TNT crecidos a 3.0 h el aumento es lento. El comportamiento descrito anteriormente se atribuye a defectos estructurales, un incremento en la longitud de los TNT lleva al entrapamiento de electrones cuando la iluminación es suspendida [5].

La fotoactivación del TiO₂ en la región visible se atribuye a la presencia de iones fluoruro, ya que estos inducen la formación de estados donores del Ti³⁺ debajo de la banda de conducción del TiO₂, lo que disminuye la energía para excitar a los electrones a estados de

menor energía [18]. Por tal razón, al crecer TNT con la mayor longitud (35.9 μm), más iones fluoruro podrían ser incorporados a la red del TiO_2 formando una mayor cantidad de especies de Ti^{3+} , lo que aumenta la acumulación de más electrones fotogenerados bajo iluminación.

Figura 5. a) Mediciones de potencial a circuito abierto obtenidas con encendido y apagado de una lámpara de luz visible, y b) Fotovoltamperogramas registrados a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} para los fotoánodos transparentes de TNT obtenidos a 2.0 h, 2.5 h y 3.0 h. Electrolito: $1.0 \text{ M Na}_2\text{S}$

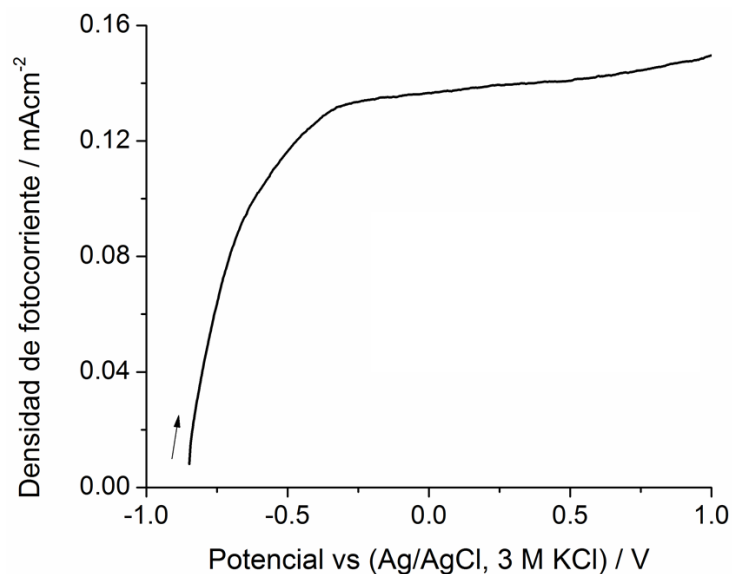


Con el objetivo de encontrar cuál es la longitud de los TNT que suministra la mayor fotocorriente, los fotoánodos de TNT fueron caracterizados por fotovoltamperometría (Fig. 5b). La fotocorriente aumenta con el incremento de la longitud de los TNT de 16.7 a 20.1 μm . Este aumento puede asociarse a la formación de más especies donoras de Ti^{3+} debido a la modificación con iones fluoruro. Por consiguiente, el transporte de electrones fotogenerados hacia el colector de corriente es facilitado, lo que mejora las propiedades conductoras del material.

Los TNT de 35.9 μm presentan un decrecimiento en la foto corriente, el cual se puede deber por un lado al entrapamiento de electrones mostrado en las medidas de potencial de circuito abierto, o por el otro a que una mayor longitud de los TNT implica una mayor distancia que los electrones deben recorrer para alcanzar al colector de corriente, y por tanto la resistencia al transporte electrónico se incrementa [19].

Por otra parte, es importante mencionar que el comportamiento fotoelectroquímico de las curvas de la Fig. 5b muestra algún tipo de resistencia, el cual se evidencia por la forma lineal e inclinada de las curvas de acuerdo a la ley de Ohm (la cual establece que $R = V/I$, donde V es el voltaje, I es la corriente y R es la resistencia), como por los cambios abruptos de corriente, que puede ser atribuido a un deficiente contacto entre la membrana de TNT con el vidrio conductor. Con la finalidad de mostrar lo anterior, se realizaron mediciones similares a las presentadas en la Fig. 5b sobre los TNT crecidos sobre una lámina de Ti.

Figura 6. Fotovoltamperograma ($\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$) representativo de un electrodo de nanotubos de TiO_2 alineados verticalmente obtenido sobre una lámina de Ti anodizada por 2.5 h. Electrolito: 1.0 M Na_2S .

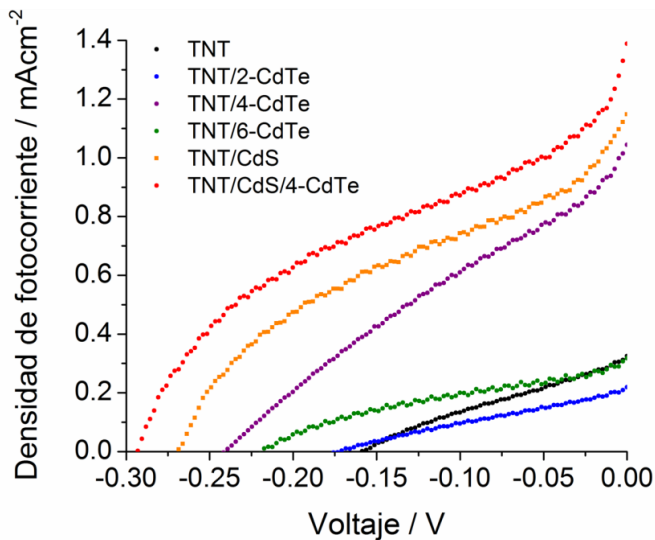


En la Fig. 6 se muestra que los TNT/Ti presentan una respuesta en fotocorriente característico de un sistema fotoelectroquímico convencional. Esto demuestra que el contacto entre el vidrio conductor y la membrana de TNT con el sol de B-TiO₂ tiene algún tipo de resistencia al transporte de electrones; sin embargo, sale de los alcances de este trabajo investigar cómo mejorar este contacto eléctrico para el fotoánodo transparente de TNT.

4.4. SENSIBILIZACIÓN DE LOS TNT Y EFICIENCIA FOTOVOLTAICA DE LA CELDA SOLAR

Con el objetivo de obtener los fotoánodos para la celda solar, se depositaron diferentes cantidades de QDs de CdTe sintetizadas por vía coloidal sobre la membrana de TNT soportada sobre ITO que mostró la mayor fotocorriente (Fig. 5b). Para evitar la recombinación de portadores de carga con la solución de polisulfuros, se llevó a cabo la deposición de una capa de ZnS sobre los fotoánodos preparados. La Fig. 7 muestra las curvas corriente-voltaje de las celdas solares para los distintos fotoánodos preparados. La menor conversión de energía fue obtenida para los fotoánodos de TNT.

Figura 7. Curvas corriente-voltaje para los fotoánodos basados en TNT, TNT/2-CdTe, TNT/4-CdTe, TNT/6-CdTe, TNT/CdS y TNT/CdS/4-CdTe.



En la Tabla 1 se presentan los parámetros J_{sc} , V_{oc} y FF de las celdas solares para los diferentes fotoánodos. Al incrementar el tiempo de inmersión de 2 h (2-CdTe) a 4h (4-CdTe), se presenta un incremento en J_{sc} y V_{oc} , y por tanto un incremento en el número de electrones transportados. No obstante, al aumentar el tiempo de inmersión a 6 h (6-CdTe), se observa un decrecimiento en los parámetros J_{sc} y V_{oc} , lo que puede atribuirse a un mayor grosor de la capa de QDs de CdTe, lo cual aumenta la recombinación. De esta manera, al aumentar la cantidad de QDs CdTe, se obtiene un aumento en el FF como respuesta a la mejora en la colección de luz, pero J_{sc} y V_{oc} disminuyen debido a la inhibición del transporte de electrones a través del dispositivo.

Con el propósito de fotogenerar más electrones bajo iluminación solar artificial, se depositaron QDs de CdS antes de la sensibilización por 4h con QDs de CdTe. Se observa un aumento en la conversión de energía respecto a los fotoánodos sensibilizados con CdTe, que lleva a un incremento de la colección de luz por parte del CdS. El aumento en la J_{sc} está relacionado con un incremento en la eficiencia de conversión de energía (η) por parte de la celda solar, la cual alcanzó un valor de 0.16% para el fotoánodo de TNT/CdS/CdTe, por lo que la sensibilización con CdS y CdTe muestra un efecto sinérgico. Aunque el voltaje de circuito abierto V_{oc} fue aumentado a -0.30 V, se observó una baja corriente de corto circuito que puede deberse a un contacto deficiente en alguna parte de la celda, que podría ser entre la membrana de TNT y el ITO debido al comportamiento de la fotocorriente generada (Fig. 5b).

Tabla 1. Parámetros fotovoltaicos obtenidos para los diferentes fotoánodos preparados.

Fotoánodo	J_{sc} / A	V_{oc} / V	J_{mp} / A	V_{mp} / V	FF	$\eta / \%$
TNT	4.88×10^{-5}	-0.16	1.13×10^{-5}	-0.13	0.19	0.01
TNT/2-CdTe	3.20×10^{-5}	-0.17	0.82×10^{-5}	-0.13	0.20	0.01
TNT/4-CdTe	1.56×10^{-4}	-0.24	4.92×10^{-5}	-0.17	0.23	0.08
TNT/6-CdTe	4.75×10^{-5}	-0.21	1.61×10^{-5}	-0.17	0.27	0.02
TNT/CdS	1.73×10^{-4}	-0.27	5.50×10^{-5}	-0.22	0.26	0.11
TNT/CdS/4-CdTe	2.10×10^{-4}	-0.29	6.70×10^{-5}	-0.25	0.28	0.16

5. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron fotoánodos activos en la región visible debido a la incorporación de N y F en la red cristalina de TiO_2 .
- Los nanotubos de TiO_2 preparados con un tiempo de anodización de 2.5 h, sensibilizados con CdS y CdTe (TNT/CdS/CdTe), presentaron la mejor eficiencia fotovoltaica en la celda solar, la cual se debe a un compromiso entre la longitud de los nanotubos y la difusión de los electrones a través de ellos.
- Un efecto sinérgico se obtuvo en el fotoánodo mediante el ensamble de TNT sensibilizados con QDs de CdS/CdTe lo que lleva a mejorar la colección de luz en la celda solar.

Actualmente, el aprovechamiento de la luz solar para producir energía eléctrica como una alternativa al uso de combustibles fósiles es muy atractiva a nivel mundial, y aún más para Colombia debido al gran potencial energético solar, cuyo promedio diario multianual es cercano a 4.5 kWh/m^2 . El desarrollo de celdas solares en Colombia no sólo representa una alternativa no contaminante para producir energía renovable, sino también la oportunidad de contar con una tecnología competitiva con el de las fuentes convencionales de energía, debido a un bajo consumo de materiales que implica el uso de estos a escala nanométrica.

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar condiciones para la adhesión de las membranas de TNT al vidrio conductor que permitan obtener una interfase TNT/vidrio conductor para promover un mejor transporte de portadores de carga y aumentar la eficiencia fotovoltaica.
- Mejorar la estabilidad química del material de cátodo para aumentar la movilidad electrónica a través de la celda fotovoltaica.
- Medir la intensidad de luz que incide efectivamente sobre el fotoánodo con un radiómetro, dado que para realizar las determinaciones de eficiencia se usó la intensidad que suministra directamente el equipo y esta disminuye con la distancia.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] PARK S, SEO Y, KIM M y LEE S, Solar energy conversion by the regular array of TiO₂ nanotubes anchored with ZnS/CdSSe/CdS quantum dots formed by sequential ionic bath deposition, *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 856.
- [2] LEE Y y LO Y, Highly efficient quantum dot sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2014) 604.
- [3] LI Z., YU L, LIU Y y SUN S, CdS/CdSe Quantum dots co-sensitized TiO₂ nanowire/nanotube solar cells with enhanced efficiency, *Electrochim. Acta.* 129 (2014) 379.
- [4] CHEN C, XIE Y, ALI G, HWA S, YOO S y CHO O, Improved conversion efficiency of Ag₂S quantum dot-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes with a ZnO recombination barrier layer. *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 462.
- [5] LEI B, LIAO J, ZHANG R, WANG J, SU C y KUANG D, Ordered crystalline TiO₂ nanotube arrays on transparent FTO glass for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15228.
- [6] EKENER E, HÖGLUND J y FINNVEDEN G, Screening potential social impacts of fossil fuels and biofuels for vehicles, *Energy Policy* 73 (2014) 416.
- [7] LI Z, YU L, LIU Y y SUN S, Enhanced photovoltaic performance of solar cell based on front-side illuminated CdSe/CdS double-sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 6392.
- [8] YAN J y ZHOU F, TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9406.
- [9] CHEN Z, PENG W, ZHANG K, ZHANG J, YANG X, NUMATAA Y y HAN L, Band alignment by ternary crystalline potential-tuning interlayer for efficient electron injection in quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 7004.
- [10] RATANATAWANATE C, XIONG C y BALKUS K, Fabrication of PbS quantum dot doped TiO₂ nanotubes, *ACS Nano*, 2 (2008) 1682.

- [11] YANG Z, CHEN C, ROY P y CHANG H, Quantum dot-sensitized solar cells incorporating nanomaterials, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9561.
- [12] LAMBERTI A, SACCO A, BIANCO S, MANFREDI D, ARMANDI M y QUAGLIO M, An easy approach for the fabrication of TiO₂ nanotube-based transparent photoanodes for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 95 (2013) 90.
- [13] LI L, TSAI C, WU H, CHEN C y DIAU E, Fabrication of long TiO₂ nanotube arrays in a short time using a hybrid anodic method for highly efficient dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 20 (2010) 2753.
- [14] GUALDRÓN F, MELÉNDEZ A, NIÑO M, RODRÍGUEZ V y CARREÑO M, Photoanodes modified with reduced graphene oxide to enhance photoelectrocatalytic performance of B-TiO₂ under visible light, *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* 39 (2015) 77.
- [15] GAO X, LI H, SUN W, CHEN Q, TANG F y PENG L, CdTe quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrodes, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 7531.
- [16] ZHOU J, REN F, ZHANG S, WU W, XIAO X, LIUA Y y JIANG C, SiO₂-Ag-SiO₂-TiO₂ multi-shell structures: plasmon enhanced photocatalysts with wide spectral response, *J. Mater Chem. A* 1 (2013) 13128.
- [17] CZOSKA A, LIVRAGHI S, CHIESA M, GIAMELLO E, AGNOLI S, GRANOZZI G, FINAZZI E, DI VALENTIN C y PACCHIONI G, The nature of defects in fluorine-doped TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8951.
- [18] RAMÍREZ D, MELÉNDEZ A, ACEVEDO P, GONZÁLEZ I y ARROYO R, Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity, *Electrochim. Acta*, 140 (2014) 541.
- [19] ZHAO K, PAN Z y ZHONG X, Charge recombination control for high efficiency quantum dot sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, 7 (2016) 406.

REFERENCIAS

BARD A. J. y FAULKNER L. R., Electrochemical methods fundamentals and applications, Nueva York, John Wiley & Sons, 2001.

BRETT C. y OLIVEIRA BRETT A. M., Electrochemistry, principles, methods and applications. Nueva York, Oxford University Press, 1993.

PLIETH W., Electrochemistry for materials science, Amsterdan, Elsevier Science, 2008.

RAJESHWAR K., Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry, Alemania, Wiley-VCH, 2003.