

# Informe final publicable de proyecto

## Uso de nanomateriales para el mejoramiento del funcionamiento de celdas solares: un paso hacia el desarrollo de una tecnología nacional

Código de proyecto ANII: FMV\_1\_2019\_1\_155949

15/11/2022

**MOMBRÚ RODRÍGUEZ, Alvaro Washington** (Responsable Técnico - Científico)

**MOMBRÚ CRUCES, DOMINIQUE** (Investigador)

**FERNÁNDEZ WERNER, Luciana** (Investigador)

**ROMERO OLIVERA, Mariano** (Co-Responsable Técnico-Científico)

**ESTEVEZ, Martín** (Investigador)

---

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \\  
FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

## Resumen del proyecto

En este proyecto nos propusimos avanzar de celdas solares innovadoras, con el cruce tecnológico de las DSSCs y las HCSCs, en donde se aproveche el bajo costo de preparación de las primeras, con las ventajas de las segundas, que permitan incrementar sus eficiencias de conversión de energía. En ese sentido, se realizaron estudios de preparación, caracterización estructural y estudios de propiedades ópticas y eléctricas de nanomateriales basados en titanatos decorados con puntos cuánticos inorgánicos [quantum dots de CuInS<sub>2</sub> (CIS-QDs)] y orgánicos [quantum dots de grafeno (GQDs)]. Los resultados obtenidos sugieren que estos materiales son muy promisorios para continuar desarrollando celdas solares utilizando este tipo de tecnología.

**Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias Químicas / Físico-Química, Ciencia de los Polímeros, Electroquímica / Ciencia de materiales**

**Palabras clave: celdas solares / nanomateriales / /**

## Introducción

Desde 1994, nuestro grupo se dedica al desarrollo de nuevos materiales avanzados y a su estudio estructural y físico, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, abordando más recientemente el armado de prototipos piloto que permitan caracterizar la operativa de los materiales preparados y en estudio, en dispositivos. En ese marco se ha trabajado en cerámicos, materiales carbonosos -grafito, grafeno, puntos cuánticos de grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos-, polímeros y compósitos en donde se combinan los materiales puros mencionados, creándose híbridos con propiedades que pueden ser complementarias. Más allá de los antecedentes generales que han conducido a más de ciento cincuenta publicaciones científicas, el grupo de investigación presenta antecedentes específicos, en el área concreta de este proyecto, tanto a nivel de celdas solares de base nanotecnológica como en lo referente a materiales carbonosos, en donde se distingue el registro de una patente en el sistema internacional y que fuera aprobada en Estados Unidos, y un número muy importante de publicaciones, en particular en los últimos años.

En el período 2010-2012, nuestro grupo ejecutó el proyecto "Desarrollo de tecnologías para celdas solares fotovoltaicas basadas en nanomateriales", el que fuera financiado por el Fondo Sectorial de Energía.

En el mismo sentamos las bases para la construcción de celdas solares sensibilizadas por pigmentos, su optimización y la caracterización de su eficiencia. En ese marco se desarrollaron prototipos de celdas solares con nanotubos de óxido de titanio que alcanzaron una eficiencia de 7.7%. Estos prototipos son una buena base de comienzo para trabajar en el proyecto que se presenta en esta instancia.

De esta forma, tanto por los antecedentes en materiales en general, con énfasis en los carbonosos, así como por la experiencia en el desarrollo de prototipos de celdas solares sensibilizadas por pigmentos, configuran las condiciones para poder enfrentar esta propuesta con gran factibilidad y además, usarla como base para futuras propuestas en donde se continúe avanzando en la consolidación de una plataforma especializada en materiales avanzados y en el aprovechamiento de la energía solar.

En esta propuesta se plantea la incursión hacia el aprovechamiento de portadores calientes (hot carriers), lo que ha sido previsto como una alternativa para el aumento de la eficiencia de las celdas solares -se ha postulado como una estrategia para superar el límite de Shockley-Queisser en el caso de celdas basadas en junturas simples de semiconductores. Los fotones cuya energía supera la del bandgap del semiconductor involucrado, generan electrones y huecos altamente energéticos que, lejos de beneficiar a la celda solar la perjudican ya que pierden rápidamente el exceso de energía antes de que puedan ser capturados. Se ha visto que para minimizar la pérdida de energía en el conductor, los portadores tendrían que ser idealmente extraídos en una ventana angosta de energía cercana al nivel de Fermi, por medio de filtros pasa banda, por ejemplo, provenientes de orbitales moleculares, para que haya transferencia de los portadores calientes. Entre los agentes identificados con potencialidad para su uso como retardadores respecto de la tasa de relajamiento de los portadores "calientes" (hot carriers), se han identificado los quantum dots (QDs). Se definen como tales, aquellas aglomeraciones de materia, en la escala nanométrica inferior -es decir, menor que 15 nm-, en la que ninguna dimensión se destaca frente a las otras (materiales 0D).

En concreto, en este proyecto se abordó el estudio de nanomateriales basados en titanatos decorados con quantum dots de CuInS<sub>2</sub> (CIS-QDs) y quantum dots de grafeno (GQDs) son materiales que cumplen con la potencialidad de aumentar la eficiencia de las celdas solares por aprovechamiento de los hot carriers. En este proyecto, se realizó la preparación de

nanoestructuras de titanatos de hidrógeno, litio y sodio (TNT), así como la preparación de puntos cuánticos inorgánicos [quantum dots de CuInS<sub>2</sub> (CIS-QDs)] y orgánicos [quantum dots de grafeno (GQDs)], y que han sido a posteriormente utilizados como semiconductor base de los nanomateriales posteriormente decorados con QDs generando nanomateriales de tipo NaNT:CIS-QDs y NaNT:GQDs.

### Metodología/diseño del estudio

Los nanomateriales híbridos NaNT:CIS-QDs y NaNT:GQDs fueron preparados a partir de sus materiales individuales según se detalla a continuación:

#### NaNT:

Los nanotubos de titanato de sodio (Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O), llamados NaNT, fueron sintetizados por un método hidrotermal. Para ello, 1,25 g de TiO<sub>2</sub> anatasa comprados de Sigma-Aldrich se dispersaron en 75 mL de NaOH (10 mol/L); el factor de llenado del reactor se fijó a 2/3, se mantuvo agitado a 120 rpm y calentada a 145 °C durante 24 hs. La suspensión resultante se lavó varias veces con agua destilada. El sólido obtenido finalmente se secó durante 12 h a 70 °C.

#### CIS-QDs:

Las nanopartículas de CuInS<sub>2</sub> (CIS) fueron sintetizados por un método hidrotermal. Brevemente, 0,099 g de CuCl, 0,3040 g de tiourea y 0,2212 g de InCl<sub>3</sub> se dispersaron en 80 ml de EtOH en un reactor de 100 ml con agitación a 120 rpm, y 135 °C o 150 °C durante 6 h. La suspensión obtenida se lavó varias veces con EtOH y se destiló agua. El sólido resultante se secó durante la noche a 70 °C.

#### NaNT:CIS-QD

Se preparó una cantidad total de 200 mg de sistemas NaNT:CIS-QD con una mezcla de ambos componentes en 20 mL de EtOH y la suspensión se se agitó vigorosamente durante la noche hasta que se secó. En este trabajo preparamos el siguientes adiciones de fracción de peso CIS: 1%, 2%, 5% p/p.

#### GQDs:

Se sintetizaron puntos cuánticos de grafeno (GQD) con diferentes dopados, una de las muestras con un dopaje de nitrógeno (GQD-N) y la segunda con dopaje simultáneo de nitrógeno y azufre (GQD-N,S). Los puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (GQD-N) se prepararon mezclando 1.05 g de ácido cítrico y 0.90 g de urea en 25 mL de agua destilada. Mientras que los puntos cuánticos de grafeno dopados simultáneamente con nitrógeno y azufre (GQD-NS) se preparó mezclando 1.05 g de ácido cítrico y 1.15 g de tiourea en 25 mL de agua destilada. Cada solución se transfirió a un autoclave inoxidable revestido de Teflón de 100 mL con una agitación de 120 rpm y 160 °C durante 18hs. El producto final fue lavado agregando etanol y agua destilada y centrifugado muchas veces.

#### NaNT:GQD:

Se prepararon un total de 200 mg de sistemas NaNT:GQD con una mezcla de ambos componentes en 20 mL de EtOH con adición gota a gota de suspensiones de NSQDS. La suspensión final se agitó vigorosamente durante la noche hasta que se secó. Se prepararon diferentes compuestos de fracción ponderal de GQD-NS: 1 %, 5 % y 15 % p/p.

Los nanomateriales híbridos NaNT:CIS-QDs y NaNT:GQDs fueron caracterizados mediante diversas técnicas instrumentales según se detalla a continuación:

El tamaño y la morfología de los nanomateriales constituyentes se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) empleando un instrumento JEOL 2100 en un régimen de 200 kV. La espectroscopia de dispersión de energía (EDS) se realizó utilizando un instrumento Oxford Instrument X-Max prob. Microscopio de transmisión por electrones Las imágenes (TEM) para NaNT se obtuvieron utilizando un JEOL JEM 1010 con un voltaje de aceleración de 100 kV.

La estructura y nanoestructura cristalina de los nanomateriales fue determinada utilizando difracción de rayos X en polvo, usando un difractómetro Rigaku Ultima IV, trabajando en configuración Bragg-Brentano, bajo radiación CuK $\alpha$ , con pasos de 0.02°, en el rango 2theta = 5.00–100.00°.

La estructura y nanoestructura de los nanomateriales fue determinada utilizando microscopía de fuerza atómica en el modo AC y espectroscopia Raman, utilizando un equipo WITec Alpha 300-RA, que trabaja con una longitud de onda de láser de excitación de 532 y 785 nm.

La nanoestructura de los nanomateriales fue determinada utilizando estudios complementarios de dispersión de rayos X a bajo ángulo en incidencia rasante (GISAXS) se tomaron con el mismo difractómetro Rigaku Ultima IV, con una radiación CuK $\alpha$  trabajando en una configuración de haz paralelo en el rango  $q = 0,01-0,10 \text{ \AA}^{-1}$ , con un ángulo incidente fijo en 0,20 ° respecto al ángulo crítico.

Las propiedades ópticas de los materiales fueron determinadas utilizando absorbancia/reflectancia UV-Vis de los materiales se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-2600 con una esfera integradora en el rango de 700 a 300 nm.

Las propiedades eléctricas de los nanomateriales fueron determinadas mediante análisis de espectroscopia de impedancia AC utilizando un analizador de impedancia Gamry Reference 3000 a  $T \sim 300$  K. La amplitud del voltaje de CA aplicado fue de 100 mV en el rango de frecuencia de 1 Hz–1 MHz con voltajes de DC aplicados en el rango de VDC = 0– 5 V con paso de 0,5 V.

Los prototipos de celdas de tipo DSSC utilizando los nanomateriales NaNT:CIS-QDs y NaNT:GQDs fueron evaluados mediante curvas I-V utilizando simulador solar AM1.5, por estudio dinámico de recombinación de cargas y eficiencia cuántica dependiente de la longitud de onda, mediante el dispositivo completo IMPS/IMVS del que se dispone en nuestro grupo de investigación. Estudios adicionales bajo incidencia de luz policromática en la región UV-cercano y región IR-cercano también fueron realizadas.

## Resultados, análisis y discusión

### Estudio de nanomateriales NaNT:

Primeramente, se lograron preparar y caracterizar de forma exitosa los NaNT mediante técnica solvotermal obteniendo nanotubos de fórmula  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . El análisis XRD indica que la dirección radial de los tubos es a lo largo del eje "a". La correspondiente distancia asociada a este plano de Bragg corresponde a la distancia entre capas de  $[\text{TiO}_5]$  de aproximadamente  $\sim 9,8$  nm. Utilizando la ecuación de Scherrer, es posible estimar un espesor de pared de  $\sim 3,4$  nm. Por otro lado, también se evidencia que la dirección axial es según el eje b. Al aplicar la ecuación de Scherrer en este caso, se obtiene un tamaño de dominio cristalino de 15,9 nm. Estos resultados pudieron ser corroborados por estudios de microscopía electrónica de transmisión.

### Estudio de nanomateriales CIS-QDs:

Por otra parte, se lograron preparar y caracterizar los CIS-QDs mediante una técnica solvotermal obteniendo CIS-QDs con la fase cristalina Roquesite con dos tamaños de cristalita diferentes (5 nm y 15 nm) caracterizados mediante difracción de rayos X. Estos resultados pudieron ser corroborados por estudios de microscopía electrónica de transmisión. El band gap óptica obtenido para las muestras CIS-5nm y CIS-15nm fue de 1,46 eV y 1,20 eV, respectivamente. Estos resultados son consistentes con el efecto de confinamiento cuántico debido al cambio de tamaño de las nanopartículas evidenciado en los análisis de XRD y TEM.

### Estudio de nanomateriales híbridos NaNT:CIS-QDs:

Se realizó la síntesis de los nanomateriales NaNT:CIS-QDs en solución etanólica siendo caracterizados mediante diversas técnicas instrumentales según se detalla en la sección Metodología. Las imágenes HR-TEM para NaNT:CIS-QDs(15nm) evidencian la presencia de puntos cuánticos CIS que actúan como una interconexión entre los nanotubos de NaNT. Estos resultados pudieron ser corroborados por estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo donde se observa un notorio pico con una distancia de correlación (d) entre  $d \sim 15\text{--}20$  nm que podría estar asociado a la distancia entre nanotubos de NaNT. Los espectros Raman exhibieron prácticamente todos los picos asignados a NaNT, pero la presencia de un nuevo pico a  $370\text{ cm}^{-1}$  podría atribuirse a la presencia del modo B2 de CIS. Adicionalmente, hay una diferencia entre los espectros NaNT y NaNT-CIS-QD(5nm) en la región de  $860\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ , donde la señal de NaNT se divide en dos picos en  $\sim 880$  y  $930\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere una fuerte interacción entre la superficie terminal Ti-O y la superficie de los CIS-QD. Los NaNT-CIS-QD exhibieron una disminución en el band gap en comparación con el NaNT puro, de 3,68 eV a 3,60 eV para NaNT:CIS-QDs(15nm) y hasta 3,45 eV para NaNT:CIS-QDs(5nm). Esta tendencia podría explicarse en términos de alineaciones de niveles energéticos entre los CIS-QD y los nanotubos NaNT, por lo que el gap óptico se comporta como único pero con estados intermedios, lo que resulta en un desplazamiento global hacia el rojo del band gap. La caracterización eléctrica en condiciones de oscuridad evidenció que las heteroestructuras de NaNT con puntos cuánticos CIS (CIS-QD-5nm) de menor tamaño solo produce una mejora en el transporte electrónico a concentraciones más bajas de CIS. Por otro lado, las heteroestructuras de NaNT con puntos cuánticos CIS (CIS-QD-15nm) de mayor tamaño produjo una mejora drástica en el transporte electrónico a concentraciones más altas de CIS. Es posible que la fuerte dependencia de la conductividad eléctrica con diferentes concentraciones de CIS obedezca puramente a efectos de percolación. Sin embargo, también es evidente que la fuerte dependencia de la conductividad eléctrica con diferentes tamaños medios de CIS es bastante relevante, lo que sugiere que los puntos cuánticos de CIS más grandes probablemente exhiben interfases menos resistivas con NaNT. Esto sugiere que la presencia de nanopartículas CIS de mayor tamaño probablemente actúa como mejores interconectores entre los nanotubos de titanato, lo que produce no solo una disminución en la resistencia de la unión de titanato sino también una disminución aparente en el voltaje de barrera de la unión. Estudios preliminares de prototipos de

celdas de tipo DSSC utilizando los nanomateriales NaNT:CIS-QDs arrojaron valores de corriente y voltaje a circuito abierto relativamente bajos y es necesario optimizar el armado de los dispositivos a futuro.

#### Estudio de nanomateriales GQDs:

Los espectros Raman Confocal de las muestras de GQD-N y GQD-N,S evidencian dos picos anchos típicos en  $\sim 1350$  y  $1580$   $\text{cm}^{-1}$ , asignados a los modos D y G, respectivamente. Esto está de acuerdo a los espectros Raman típicos de puntos cuánticos de grafeno, tal como se puede encontrar en bibliografía para sistemas similares. Los espectros UV-Vis de las muestras de GQD-N y GQD-N,S evidencian una banda muy intensa en  $\sim 333$  nm, asociado a los grupos C=O o C=N. En la muestra de GQD-N se observa otra banda en  $\sim 620$  nm, mientras que para el GQD-N,S se observa una banda muy pequeña en  $\sim 600$  nm. En el caso del GQD-N,S, esa banda de absorción puede relacionarse con el dopaje de azufre, el cual altera el estado de la superficie de los GQDs. Esta banda puede atribuirse a los grupos C=S y S=O. La banda anteriormente mencionada en  $\sim 620$  nm, para la muestra de GQD-N se ha observado previamente en sistemas oxidados de puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno.

#### Estudio de nanomateriales híbridos NaNT:GQDs:

Se realizó la síntesis de los nanomateriales híbridos NaNT:GQDs en solución etanólica siendo caracterizados mediante diversas técnicas instrumentales según se detalla en la sección Metodología. Las imágenes TEM para NaNT:GQDs evidencian que los nanotubos de NaNT no se afectan significativamente pero la presencia de GQD no es apreciable debido a las limitaciones de la técnica. Las imágenes TEM para NaNT:NSGQD evidencian la presencia nanotubos con especies de incrustaciones que le otorgan una rugosidad superficial. Los resultados de XRD también sugieren pequeñas modificaciones estructurales con el agregado de NS-GQD que se evidencian por la presencia de algunos picos de baja intensidad que podrían deberse a un cierto grado de laminarización de los titanatos debido a la posible intercalación de los GQD dentro de los nanotubos. Los espectros Raman exhibieron todos los picos asignados a NaNT pero el incremento de NSGQD en los nanomateriales híbridos NaNT-NSGQD inducen una disminución drástica de la señal en la región de  $860\text{--}950$   $\text{cm}^{-1}$ , lo que sugiere una probable ruptura de las interacciones Ti-O terminales entre laminas. Los resultados de UV-Vis evidencian que el band gap efectivo disminuye considerablemente con el agregado de de NSGQD. Análogo al caso anterior, esta tendencia podría explicarse en términos de alineaciones de niveles energéticos entre NSGQD y los nanotubos NaNT, por lo que que el gap óptico se comporta como único pero con estados intermedios, lo que resulta en un desplazamiento global hacia el rojo del band gap. La caracterización eléctrica en condiciones de oscuridad evidenció que los nanomateriales híbridos NaNT:GQDs presentan una considerable disminución de la resistencia eléctrica en comparación con NaNT lo cual sugiere que la interacción electrónica entre ambos sistemas es eficiente para el transporte electrónico. Estudios preliminares de prototipos de celdas de tipo DSSC utilizando los nanomateriales NaNT:NSGQD arrojaron valores de corriente y voltaje a circuito abierto un poco menores a los de NaNT pero se continúa optimizando el armado de los dispositivos para descartar variables externas. No obstante, nuestros estudios preliminares de fotorespuesta en la región de UV-cercano sugieren que se acorta la brecha de los nanomateriales híbridos NaNT:GQDs en comparación con NaNT, lo cual nos impulsa a seguir avanzando en la optimización de las celdas de tipo HCSCs.

## Conclusiones y recomendaciones

A modo de conclusiones, podemos decir que:

Se lograron preparar y caracterizar nanomateriales híbridos NaNT:CIS-QDs y NaNT:GQDs para su posterior evaluación en celdas solares tipo DSSCs.

El estudio de las propiedades ópticas y electrónicas se pudo correlacionar en forma exitosa con las propiedades estructurales de los sistemas mediante el uso de diversas técnicas de caracterización.

Tanto las propiedades ópticas como las electrónicas en ambos sistemas mostraron una mejora sustancial de los nanomateriales híbridos NaNT:CIS-QDs y NaNT:GQDs en comparación con NaNT.

Estudios preliminares de prototipos de celdas de tipo DSSC utilizando los nanomateriales híbridos NaNT:CIS-QDs y NaNT:GQDs arrojaron valores de corriente y voltaje a circuito abierto un poco menores a los de NaNT pero se continúa optimizando el armado de los dispositivos para descartar variables externas. No obstante, nuestros estudios preliminares de fotorespuesta en la región de UV-cercano sugieren que se acorta la brecha de los nanomateriales híbridos NaNT:GQDs en comparación con NaNT, lo cual nos impulsa a seguir avanzando en la optimización de las celdas de tipo HCSCs.

Los resultados de la primera parte del proyecto fueron publicados en un revista de alto impacto en el área de ciencia de materiales: Applied Surface Science 535 (2021) 147733.

Los resultados de la segunda parte del proyecto están siendo preparados para enviar a publicación en las próximas semanas.



## Referencias bibliográficas

- Grätzel, M, Nature 414, 338-344, 2001  
O´Regan, B. et al, Nature 353, 737-740, 1991  
Bach, U., et al, Nature 395, 583-585, 1998  
Mombrú, D, et al, Sci. Rep., 9 1 5322, 1-11, 2019  
Mombrú, D, et al, Appl. Surf. Sci., 2019  
Esteves, M, et al, Ceram. Int., 45 1, 708-717, 2019  
Esteves, M, et al, Ceram. Int., 2019  
Mombrú, D, et al, J. Phys. Chem. B, 122 9, 2694-2701, 2018  
Fernández-Werner, L, et al, J. Phys. Chem. C, 122 6, 3363-3370, 2018  
Germán, E , et al, Appl. Surf. Sci., 428 ,118-123, 2018  
Pignanelli, F , et al, Mater. Res. Bull., 106, 40-48, 2018  
Fernández-Werner, L , et al, J. Energy Storage, 12, 66-77, 2017  
Germán, E , et al, Appl. Surf. Sci., 426 , 1182-1189, 2017  
Germán, E , et al, J. Phys. Commun., 1, 55006, 2017  
Mombrú, D , et al, J. Phys. Chem. C, 121 42, 23383-23391, 2017  
Mombrú, D, et al, J. Solid State Chem., 250, 60-67, 2017  
Mombrú, D . et al, J. Appl. Phys., 121, 245106-245106, 2017  
Fernández-Werner, L , et al, Appl. Surf. Sci., 290, 180-187, 2014  
Faccio, R. , et al, Comput. Theor. Chem., 1018, 50-58, 2013  
Faccio, R , et al, Recent Patents on Nanotechnology, 5 1 , 46-61, 2011  
Richter, J.M. et al, Nature Comm. 8, 00546, 2017  
Meyers, J.K. et al, Nano Lett. 17, 7561-7568, 2017  
Konovalov, I., Ploss, B., Solar Energy 185, 59-63, 2019  
Williams, K.J. et al, ACS Nano 7, 1388-1394, 2013  
Yu, P. et al, J. Mater. Chem. C 2, 2894, 2014  
Abal, G., D'Angelo, M., Cataldo, J., Gutiérrez, A., Mapa Solar del Uruguay, versión 1 - abril 2010  
König, D. et al, Physica E 42, 2862-2866, 2010

## Licenciamiento

Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional. (CC BY-NC-ND)