

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables



TESIS

Desarrollo de pasta solar a partir de TiO_2 sensibilizado con puntos cuánticos SnS para aplicación en dispositivos fotovoltaicos

Alena Borisovna Kharissova

Asesor: Dra. Shadai Lugo Loredó

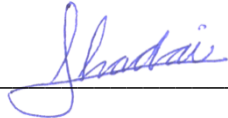
Co-Asesora: Dra. Andrea Cerdán Pasarán

Co-Asesora: Dra. Yudania Sánchez González

2 de Febrero, 2023

Desarrollo de pasta solar a partir de TiO_2 sensibilizado con puntos
cuánticos SnS para aplicación en dispositivos fotovoltaicos

Comité de Tesis



Dra. Shadai Lugo Loredo

Presidente

Dr. Sanal Kozhiparambil Chandran

Secretario

Dr. Juan Manuel Hernández López

Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Posgrado

“El desarrollo sostenible es el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades”.

Nuestro futuro común, Informe Brundtland, 1987.

Agradecimientos

A mi asesora la Dra. Shadai Lugo Loredo por darme la oportunidad de trabajar en la rama de investigación de los semiconductores sustentables, por su apoyo y enseñanzas a lo largo de estos 2 años.

A CONACyT por la beca otorgada para desarrollar este trabajo de tesis y a la Facultad de Ciencias Químicas por el lugar para la realización de este proyecto.

Al CIMAV y al Dr. Francisco Enrique Longoria, Dr. Jesús Alejandro Arizpe Zapata por permitirme utilizar los microscopios y equipos de caracterización para poder avanzar con este trabajo.

Resumen

Alena Borisovna Kharissova

Fecha de graduación: Marzo, 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

Título: Desarrollo de pasta solar a partir de TiO_2 sensibilizado con puntos cuánticos SnS para aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Número de páginas: 82 Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Campo de estudios: Procesos sustentables

Propósito y método de estudio: Una forma de revolucionar la producción de energía solar es reducir el costo de fabricación y la complejidad de aplicación. Para este propósito, las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC) son buenas candidatas para impulsar la tecnología en esta dirección. En este trabajo, se usa la técnica pseudo-SILAR para desarrollar puntos cuánticos sensibilizados en dióxido de titanio (TiO_2) a temperatura ambiente usando 7 ciclos de ultrasonido de soluciones acuosas de SnCl_2 y Na_2S . Se muestran los resultados de la caracterización del material (TEM, DRX, EDX, UV-Vis) y densidad de corriente de la pasta en un prototipo de celda solar para comprobar la eficiencia como material fotovoltaico. El objetivo de este trabajo es elaborar un método de síntesis sustentable de pasta solar y efectuar la caracterización de esta para obtener información sobre sus propiedades fotovoltaicas usando un método de síntesis a temperatura ambiente p-SILAR usando 7 ciclos de ultrasonido de soluciones acuosas de SnCl_2 y Na_2S . El depósito consecuente de los puntos cuánticos de SnS en TiO_2 se confirmaron a través de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) para encontrar el tamaño promedio de la QD de 9-10 nm y estructura, espectroscopia de fotoluminiscencia para comparar su reacción a las longitudes de onda de luz visible, DRX y EDS para comprobar la presencia de SnS en TiO_2 , UV-Vis para comprobar la energía de banda prohibida (E_g) que ocurre alrededor de los 2.74 – 2.99 eV y su eficiencia como pasta solar. Las conclusiones más relevantes encontradas ha sido que con este método novedoso a temperatura ambiente, es posible crear puntos cuánticos con eficiencia de hasta $\eta = 0.64 \%$. Y, a mayor concentración de reactivos SnCl_2 y Na_2S , se obtiene menor E_g del material, lo que significa que aumenta la cantidad de fotones que excitan electrones para luego fluir a través del circuito, lo cual aumentaría potencialmente la densidad de electrones y eficiencia de la celda solar.

Contribución y conclusión: A partir del siguiente trabajo se puede concluir que el método pseudo SILAR propuesto a temperatura ambiente es efectivo para producir TiO_2 sensibilizado con QD de SnS de tamaño promedio de 9.76 nm con propiedades fotovoltaicas y eficiencia de hasta $\eta = 0.64 \%$. Así mismo, en este trabajo se demostró la posibilidad de reciclar el residuo en el agua desionizada con contenido de puntos cuánticos obtenido durante el método de síntesis pseudo-SILAR. Además, el material demostró tener no solo propiedades fotovoltaicas, sino también una aplicación alterna por su buena respuesta de adsorción de CO_2 .

Firma del director: _____

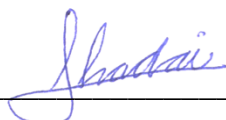


Tabla de contenido

CAPÍTULO 1: Introducción.....	1
1.1 Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC).....	10
1.2 Celdas solares sensibilizadas por perovskitas.....	12
1.3 Celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC).....	14
CAPÍTULO 2: Antecedentes	30
2.1 Antecedentes de pastas solares a partir de QDSSC	30
2.5 Antecedentes de métodos de síntesis de QD de SnS para películas delgadas... 36	
2.6 Hipótesis	39
2.7 Objetivo general.....	39
2.8 Objetivos específicos	39
2.9 Metas	40
2.9.1 Metas científicas	40
2.9.2 Metas académicas	40
CAPÍTULO 3: Materiales, métodos y técnicas de caracterización	41
3.1 Reactivos químicos QD de SnS en TiO ₂	41
3.2 Preparación de QD de SnS en TiO ₂	41
3.3 Sustratos.....	43
3.4 Reactivos químicos de la pasta solar.....	43
3.5 Preparación de pasta solar y aplicación al sustrato	43
3.7 Configuración de celda solar.....	46
3.8 Caracterización de las propiedades de los materiales y el dispositivo fotovoltaico	47
3.8.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	47
3.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	47
3.8.3 Fluorescencia.....	48
3.8.4 Espectroscopía ultravioleta visible	48
3.8.5 Caracterización optoelectrónica de las celdas solares por la medición de la curva característica I-V	49
CAPÍTULO 4: Resultados	50

4.1 Polvo de QD SnS y TiO ₂	50
4.2 Pasta solar	64
4.3 Análisis de Ciclo de Vida (ACV).....	68
CAPÍTULO 5: Conclusiones.....	71
CAPÍTULO 6: Bibliografía	72

Lista de figuras

Fig. 1 Generación de electricidad a nivel mundial.....	1
Fig. 2 Generación de energía renovable y no renovable en 2021.....	2
Fig. 3 ICC para diferentes tipos de energía seleccionadas.....	4
Fig. 4. Procedimiento de elaboración de obleas de silicio monocristalino para celdas solares....	6
Fig. 5 Registro de eficiencia en distintas tecnologías de celdas solares desde 1976 – 2021.....	8
Fig. 6 Progreso de la eficiencia fotovoltaica de celdas de tercera generación.....	10
Fig. 7 Energía en DSSC con potenciales redox para cada pareja.....	11
Fig. 8 Diagramas de perovskitas: (a) 3D (b) 2D (c) diagrama químico.....	13
Fig. 9 Principio operacional de una celda del tipo QDSSC.....	14
Fig. 10 Diagrama de las bandas de energía en átomos de material a granel y puntos cuánticos..	17
Fig. 11 Tamaño del QD y absorción de onda (menor frecuencia a mayor longitud de onda).....	17
Fig. 12 Bandas de energía prohibida ajustables para PbS de diferentes tamaños de partícula...	18
Fig. 13 Un excitón es un par electrón-hueco.....	19
Fig. 14 Energía de confinamiento del estado fundamental, al cambiar el radio del QD.....	22
Fig. 15 Eficiencia fotovoltaica mejorada en QDSSC a través del impacto ionización.....	23
Fig. 16 La relación entre el tamaño, la morfología y la proporción de planos de QD de PbS.....	26
Fig. 17 Energías de bandas prohibidas para semiconductores (óxidos, nitrilos y calcógenos)...	28
Fig. 18 Procedimiento pseudo SILAR para la formación de polvo de QD SnS en TiO ₂	42
Fig. 19 Aplicación de pasta solar de TiO ₂ con QD SnS por método de doctor Blade a un sustrato FTO.....	44
Fig. 20 Aplicación de pasta solar TiO ₂ con QD SnS por método de serigrafía a un sustrato FTO en una malla de 90 hilos.....	44
Fig. 21 Configuración de la celda solar para la prueba de intensidad de corriente - voltaje (I-V)...	47
Fig. 22 TiO ₂ fase anatasa control (a) morfología SEM (b) SEM-EDS (c) titanio en la imagen Fig.22(a), (d) oxígeno en la imagen Fig.21(a).....	50
Fig.23 TEM de muestras S1, S2, S3 de TiO ₂ sensibilizado con QD SnS.....	51
Fig. 24 Algunos tamaños de partícula de la muestra S3 a una escala de 20 nm.....	52
Fig. 25 Distribución de tamaños de muestras S1, S2 y S3.....	52
Fig. 26 TEM-EDS para muestra S3.....	53
Fig. 27 Capa de carbono observada en muestra S2 de TEM.....	54
Fig. 28 TEM-EDS de muestra S3, que indica la presencia de Ti, O, Sn, S, Cu (rejilla) y C.....	54

Fig. 29 DRX de muestras S1, S2 y S3 y comparativa con referencia de TiO ₂ anatasa (ficha 01-084-1285).....	55
Fig. 30 Distancias atómicas de muestra de QD SnS a partir de TEM (muestra 3).....	56
Fig. 31 Espectro de reflectancia difusa de muestras control, S1, S2 y S3.....	57
Fig. 32 Gráfica de $h\nu$ y función Kubelka-Munk* $h\nu$ para obtener E_g	58
Fig. 33 Espectroscopía de fluorescencia para muestras control, S1 y S2.....	59
Fig. 34 Fluorescencia de muestras S1, S2, S3 con irradiación UV ($\lambda = 395$ nm).....	60
Fig. 35 QD de SnS en agua destilada, solución coloidal como residuo.....	61
Fig. 36 Equipo de medición de fibra óptica cónica adelgazada en espectrómetro USB 2000+ (Ocean Optics).....	62
Fig. 37 Espectro de absorbancia de fibra óptica recubierta con muestra S2 a 0, 10, 20 y 30 minutos.....	63
Fig. 38 FTIR de muestra TiO ₂ fase anatasa control, S2 control, exposición a 1, 2, y 5 minutos...	64
Fig. 39 Pasta solar usando polvo de TiO ₂ sensibilizado con QD de SnS de muestra S2, antes de ser aplicada a sustrato de FTO por método Blade.....	65
Fig. 40 Configuración de la celda para prueba de conductividad eléctrica I-V.....	66
Fig. 41 Curva J-V de la celda con estructura con pasta de TiO ₂ sensibilizado con QD SnS, p-SILAR, sin tratamiento térmico.....	66
Fig. 42 Defecto de contacto en celda solar.....	68
Fig. 43 Sistema para ACV de polvo SnS en TiO ₂ y la pasta solar de muestras S2.....	69

Lista de abreviaturas

IPCC – Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático

ONU – Organización de las Naciones Unidas

GEI – Gases de efecto invernadero

ICC – Indicador de cambio climático

ACV – Análisis de ciclo de vida

DSSC - celdas solares sensibilizadas por colorantes

QDSSC - celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos

QD - Puntos cuánticos (Quantum dots)

MEG - generación de excitones múltiples

WBGSC - banda de energía prohibida ancha (wide band gap semiconductor)

p-SILAR - pseudo SILAR

SILAR - adsorción y reacción sucesivas de capas iónicas (successive ionic layer adsorption and reaction)

CBD - baño químico (chemical bath deposition)

MRL - dosis de riesgo mínimo

PCE - eficiencia de conversión de energía

TEM - Microscopía Electrónica de Transmisión

SEM - Microscopía Electrónica de Barrido

Jsc - corriente de cortocircuito (Jsc)

Voc - voltaje a circuito abierto (Voc)

FF - factor de forma (FF)

η - eficiencia de conversión

E_g - energía de la banda prohibida

CAPÍTULO 1: Introducción

La energía es vital tanto para el uso industrial como para el consumo residencial. El consumo anual de electricidad en todo el mundo se estimó en aproximadamente 28,466 tera watt hora en 2021 (en 1990, el consumo anual era de 11,917 TWh) [1]. Esto muestra que la demanda de energía es mayor cada año y generación global de electricidad ha aumentado por más de 138% en las últimas tres décadas, ver Fig. 1.

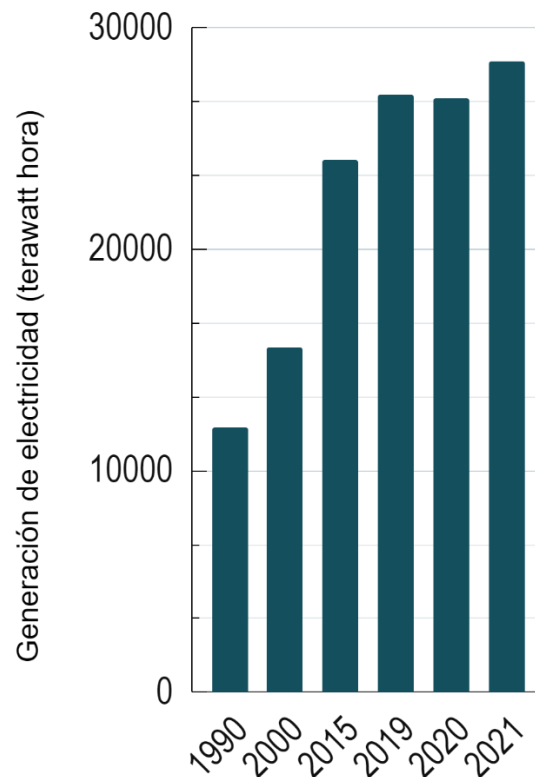


Fig. 1 Generación de electricidad a nivel mundial, *adaptado de referencia* [1]

El mayor porcentaje de generación de energía siguen siendo a base de fuentes no renovables. Con las técnicas actuales de producción de energía, dependemos mayormente en exclusiva de los combustibles fósiles; siendo el petróleo, el carbón y el gas natural entre las mayores fuentes energía (alrededor del 75% proveniente de combustibles fósiles, 15% de energía hidroeléctrica, 5% de energía eólica, 3% de energía solar, 1.6% de bioenergía, 0.4% energía geotermal, entre otras) [2][3] (ver Fig. 2) y su uso representa repercusiones ambientales indeseables [3], con alrededor de 33 millones

de toneladas de dióxido de carbono producidas a causa del consumo de energía global [3].

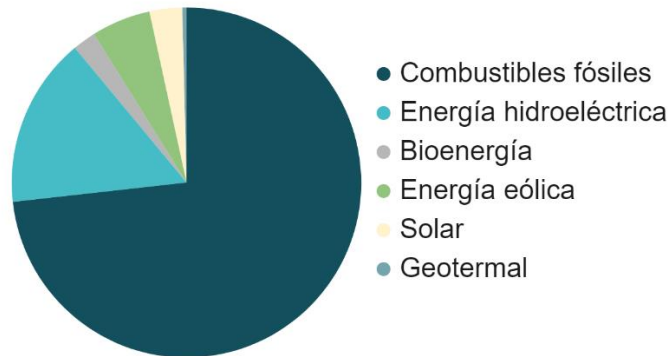


Fig. 2 Generación de energía renovable y no renovable en 2021, *adaptado de referencia [3]*

Hoy en día existen dificultades para satisfacer la demanda energética por medio del uso de combustibles fósiles, así como el impacto ambiental que genera este tipo de combustibles a nuestro planeta; y como consecuencia, se han generado un panorama de crisis energético a nivel mundial [4]. De acuerdo con reportes del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) [5], una organización intergubernamental de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), se ha identificado que una de las medidas de mitigación para reducir el indicador de cambio climático por kilowatt hora producido ($\text{gCO}_2\text{e/kWh}$) de la energía consumida, es la sustitución de combustibles fósiles por fuentes de energía con menor carbono (es decir, energías renovables). Para reducir el impacto ambiental del sector energético, es imprescindible la búsqueda de energías que puedan sustituir las fuentes tradicionales en las próximas décadas.

Las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) se miden en índices de potencial de calentamiento global (ICG). Cada GEI tiene un ICC específico, lo que permite comparar la cantidad de energía que absorberán las emisiones de 1 tonelada de un gas durante un período determinado (generalmente 100 años), en comparación con las emisiones de 1 tonelada de dióxido de carbono (CO_2) [6]. Anualmente se producen aproximadamente 49.4 billones de toneladas de dióxido de carbono equivalentes a la

atmósfera por acciones humanas o antropogénicas, de las cuales el 73.2% son emisiones generadas relacionadas a la generación de energía [7]. Esto significa, que para generar la energía que consumimos en el 2020, se emitieron alrededor de 35.5 billones de toneladas de dióxido de carbono equivalente.

El ICC de las tecnologías solar, geotermal, hídrica, nuclear y eólica, son considerablemente más bajas que las emisiones de las tecnologías impulsadas por gas natural y carbón basados en la combustión, pero no son fuentes de energía de cero emisiones (ICC = 0 kg CO_{2e}), a razón de que los equipos para producción de energía renovable (turbinas eólicas, paneles solares, entre otros) producen emisiones de gases de efecto invernadero en las etapas de fabricación, instalación, mantenimiento y desmantelamiento, en otras palabras, durante el ciclo de vida de los equipos que producen energía verde. En la Fig. 3 se hace una comparativa de indicadores de cambio climático de energías de fuentes fósiles y energías renovables (en unidades de gCO_{2e}/kWh) en base de análisis de ciclos de vida hechos por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) [8]. A partir de la Fig. 3, es posible notar que tanto los combustibles fósiles, como la quema de biomasa, tienen un potencial de calentamiento global alto por kWh producido, mientras que las energías renovables tienen un potencial de calentamiento global mucho más bajo. Por ejemplo, la quema de petróleo genera 23 veces más emisiones de gases de efecto invernadero por kWh producido que los paneles solares.

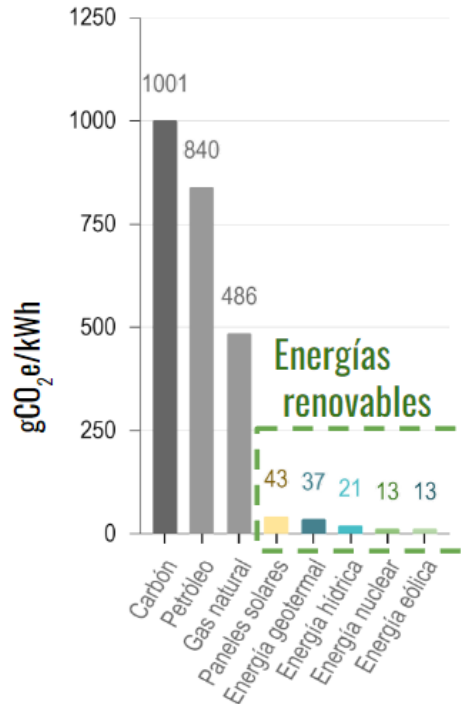


Fig. 3 ICC para diferentes tipos de energía seleccionadas, *adaptado de referencia [8]*

La energía solar es un recurso energético muy prometedor, considerando su abundancia (la intensidad solar media en la atmósfera terrestre es de 1367 W/m^2 [9]). La energía solar fotovoltaica, que se define como la electricidad producida por conversión directa de la energía lumínica por un dispositivo [10], no solo se usa en la Tierra, sino que también es crucial en el programa espacial, ya que los satélites en órbita actuales y los equipos de exploración de Marte usan paneles solares [11]. En la Fig. 3, el tipo de energía renovable que mayor huella de carbono tiene, en comparación con otros tipos de energías renovables, es la energía solar. Dicho impacto al calentamiento global por parte de los paneles solares es a causa de la materia prima empleada y el método de producción del material semiconductor. Para obtener una oblea de silicio (una rebanada delgada del material semiconductor) es necesaria la fundición a altas temperaturas del silicio, producción de lingotes, el corte y pulido [12]. En Fig. 4 se detalla el proceso de elaboración de obleas de silicio monocristalino para celdas solares, el cual consiste principalmente en los siguientes pasos, resumido de las referencias [13][14][15]:

- La cuarcita (SiO_2) se funde en un horno de arco de electrodos sumergidos, calentando el material hasta alrededor de 1900°C .

- Posteriormente, se mezcla la cuarcita con carbón para formar monóxido de carbono (CO), para producir silicón metalúrgico de alta pureza.
- A través del proceso Siemens, donde se transforma el silicón metalúrgico con ácido clorhídrico (HCl) a altas temperaturas para producir triclorosilano (HSiCl₃). Mediante destilación, se remueven las impurezas. Se descompone el triclorosilano con deposición de vapor químico, a una temperatura alta entre alrededor de 850°C y 1050 °C. Como los gases de escape todavía contienen clorosilanos e hidrógeno, estos gases se reciclan y se vuelven a utilizar: el clorosilano se licua, se destila y se reutiliza. Con este proceso se obtiene polisilicón.
- Se usa el proceso de Czochralski a 1500 °C, dopando de boro o el fósforo para hacer silicio dopado tipo p o tipo n, respectivamente. Se monta un cristal en el silicio fundido, orientado al plano 100 o 111. La masa fundida se solidifica y adopta la orientación del cristal. Otro método es el proceso de zona flotante. El extremo de la barra de polisilicón se calienta y se funde usando una bobina de inducción que opera a radio frecuencia. Una ventaja de la técnica de zona flotante es que el silicio fundido no está en contacto con otros materiales, solo está en contacto con el gas inerte como el argón. Se puede adicionar gases dopantes como el diborano (B₂H₆) y fosfina (PH₃) al gas inerte para obtener silicio dopado tipo p y tipo n, respectivamente.
- Posteriormente se cortan y se pulen las obleas. Existe pérdida de corte, que por lo general es determinado por el espesor del alambre o sierra utilizada para aserrar. Por lo general, está en el orden de 100 micras. Dado a que las obleas típicas utilizadas en celdas solares tienen espesores del orden de 150 μm hasta 200 μm, la pérdida de corte es muy significativa.

Mientras que la etapa de uso de los paneles solares no contribuye al cambio climático, el proceso convencional de producción de semiconductores fotovoltaicos tiene un impacto en el calentamiento global, por la implicación de varias etapas de alta temperatura para que la materia prima adquiera su función fotovoltaica que, a su vez, involucra alto consumo de electricidad convencional en el proceso e indirectamente la

quema de combustibles fósiles. Para evitar dicha repercusión, es necesario repensar el proceso de producción de los dispositivos generadores de energía renovable (lo anterior se puede aplicar a cualquier producto o proceso industrial en general).

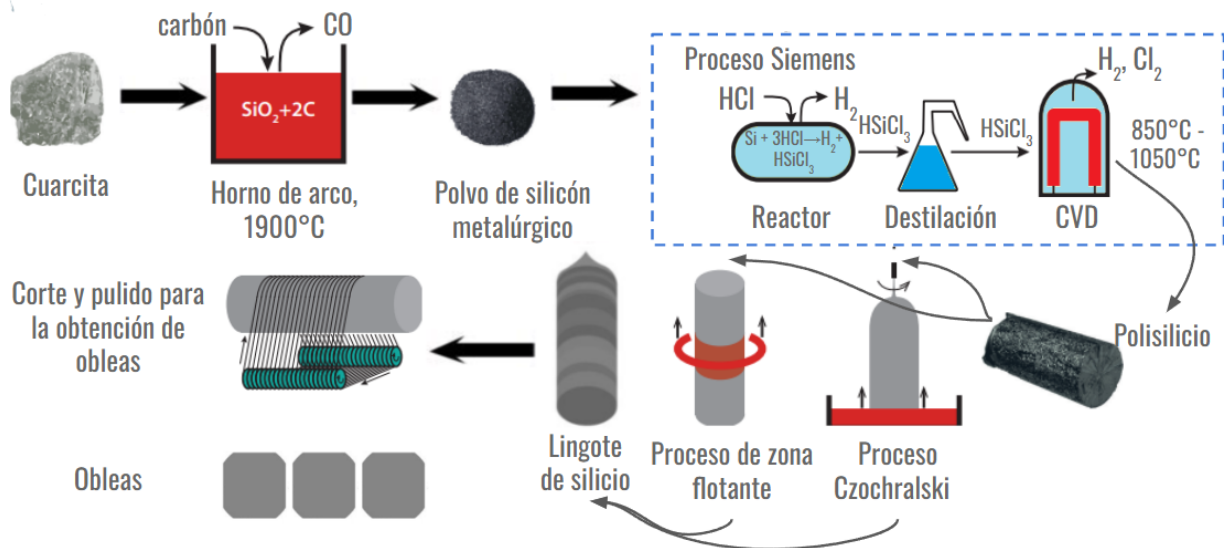


Fig. 4. Procedimiento de elaboración de obleas de silicio monocristalino para celdas solares, adaptado de referencias [13][14].

Es importante desarrollar fuentes de energía alternativa como soluciones verdes, de carácter renovable, capaces de disminuir la dependencia y el uso de energías a base de combustibles fósiles a nivel mundial, que tengan indicador de cambio climático menor al de las soluciones comúnmente usadas en los semiconductores fotovoltaicos. Existen numerosas razones, incluidas cuestiones ambientales y políticas, para cambiar a fuentes renovables en lugar de producir energía a partir de combustibles fósiles [16], lo que motiva investigar y desarrollar nuevos dispositivos para obtener energía y mejorar los procesos existentes para reducir su impacto ambiental.

De acuerdo con la base de datos Ecoinvent 3.6 (la base de datos Ecoinvent es una fuente de datos compatible para estudios y evaluaciones basada en ISO 14040 y 14044), una

oblea genérica para paneles solares tiene un ICC entre 181.34* – 244.14** kg CO₂e/m², para silicio policristalino o monocristalino respectivamente, en las etapas A1-A3 (siendo A1 la etapa de extracción de materias primas, A2 el transporte a fábrica, y A3 la elaboración del producto) en un análisis de ciclo de vida (ACV). Otros indicadores de impacto ambiental del ACV para obleas de silicio monocristalino y policristalino de EcoInvent 3.6 se pueden apreciar en la Tabla 1.

Tabla 1. Indicadores de impacto ambiental para obleas convencionales.

Indicadores de impacto medioambiental	Oblea de silicio monocristalino	Oblea de silicio policristalino
Indicador de cambio climático (ICC)	244.14 kg CO ₂ e/m ²	181.34 kg CO ₂ e/m ²
Potencial de acidificación	1.14 kg SO ₂ e/m ²	0.87 kg SO ₂ e/m ²
Potencial de eutroficación	0.53 kg PO ₄ e/m ²	0.41 kg PO ₄ e/m ²
Potencial de agotamiento de la capa de ozono	2.58E-5 kg CFC ₁₁ e/ m ²	2.8E-5 kg CFC ₁₁ e/ m ²
Uso de agua	3.9 m ³ /m ²	1.25 m ³ /m ²
Uso de energía no renovable	3265.07 MJ/m ²	2470.28 MJ/m ²
Residuos	Peligrosos: 28.21 kg/m ²	Peligrosos: 15.19 kg/m ²
	No peligrosos: 607.76 kg/m ²	No peligrosos: 472.47 kg/m ²
	Radioactivos: 0.0083 kg/m ²	Radioactivos: 0.0064 kg/m ²

En la actualidad, el uso de paneles de silicio monocristalino y policristalino han sido los más usados en el mercado fotovoltaico, logrando una eficiencia máxima de 26.7%, ver Fig. 5.

* Dato obtenido de software para análisis de ciclo de vida One Click LCA, con el punto de referencia "Market for photovoltaic laminate, multi-si wafer (Reference product: photovoltaic laminate, multi-si wafer)"

** Dato obtenido de software para análisis de ciclo de vida One Click LCA, con el punto de referencia "Market for photovoltaic laminate, single-si wafer (Reference product: photovoltaic laminate, single-si wafer)"

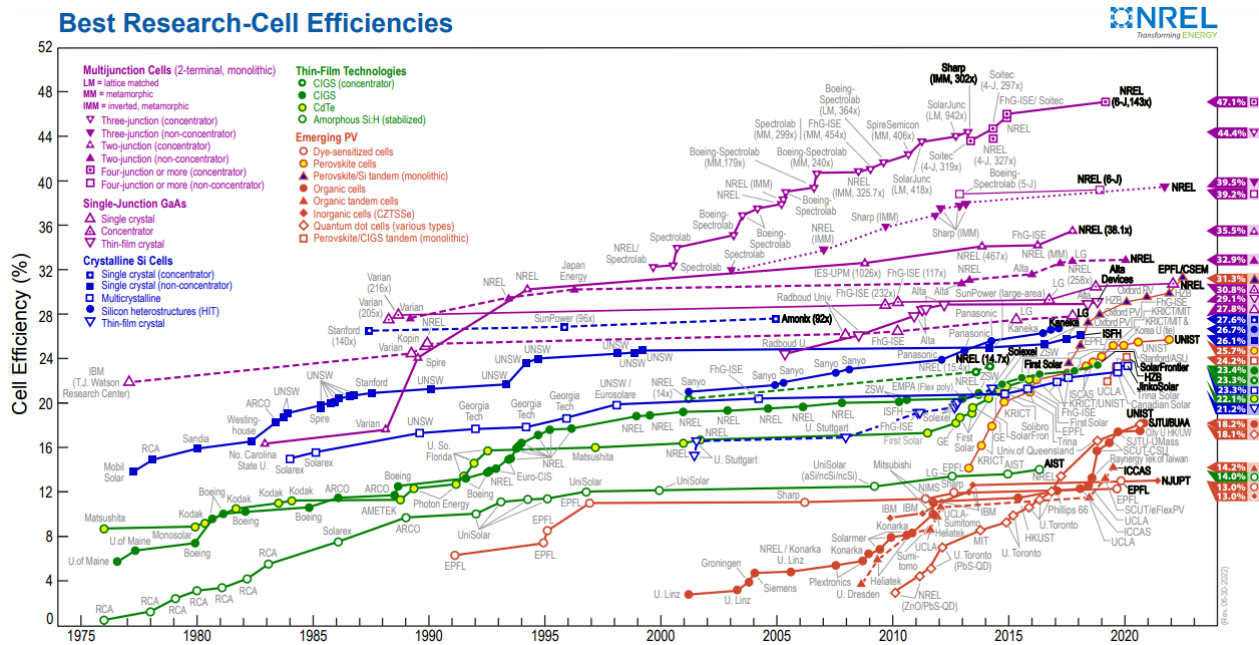


Fig. 5 Registro de eficiencia en distintas tecnologías de celdas solares desde 1976 – 2021 [17]

Actualmente, las tecnologías de celdas solares se dividen tradicionalmente en las generaciones siguientes:

- **Primera generación:** Los dispositivos se componen de silicio monocristalino, con una eficiencia en promedio del 20% [18] – 26.7 % [17][19]. Por el momento, el silicio cristalino comprende el 90% del mercado global de energía fotovoltaica [20].

Desafortunadamente, la refinación de silicio puro a partir de materia prima es costosa, laboriosa y utiliza y crea varias sustancias peligrosas [21].

- **Segunda generación:** La arquitectura de la celda está basada en silicio policristalino, silicio amorfo, silicio microcristalino, CIGS (seleniuro de cobre, indio, galio), telururo de cadmio (CdTe), kesterita CZT (S, Se), arseniuro de galio (GaAs), celdas de heterounión de silicio monocristalino con capa delgada intrínseca de silicio amorfo (HIT) [22][23]. Este tipo de celdas solares usan tecnologías de película delgada y tienen menor costo que las celdas de primera generación. El rendimiento típico es del 10 al 15% [20].

Debido al alto costo de producción de las celdas de primera generación, se buscaron nuevos procesos y materiales que condujeron a las celdas solares de segunda generación. La producción seguía siendo costosa, ya que el proceso de fabricación requería una gran cantidad de energía. La producción de celdas solares de tercera generación es más barata y las celdas son razonablemente eficientes [24].

- *Tercera generación:* incluye celdas solares sensibles a colorantes (DSSC), puntos cuánticos (QDSSC) y perovskitas [23]. Emplean conceptos más avanzados como la integración de diferentes bandas prohibidas (están basadas en múltiples) [19]. La configuración QDSSC se origina a partir de la celda solar DSSC convencional [23].
- *Cuarta generación:* celdas solares híbridas de polímero de nanopartículas [19] o también llamadas “inorgánicos en orgánicos” [18].

Hay varias tecnologías clasificadas como tecnologías de celdas solares de tercera generación, entre ellas las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC) y celdas a base de perovskita [24]. En la Tabla 2 se pueden apreciar las eficiencias de diferentes generaciones de celdas solares.

Tabla 2. Las mejores eficiencias de celdas de investigación de diferentes generaciones.

Generación	Tipo de celda	Eficiencia (%) más alta	Referencias
Primera	Silicon cristalino	26.7 ± 0.5	[21][25][26][27]
Primera	Silicon policristalino	22.3 ± 0.4	[21][25][28]
Segunda	Silicon amorfo	10.2 ± 0.3	[25][27][28]
Segunda	Silicon microcristalino	11.9 ± 0.3	[21][25][27]
Segunda	Celda CIGS	23.3 ± 1.2	[21][27][29]
Segunda	CdTe	21.0 ± 0.4	[25][27][28]
Tercera	Celda sensibilizada por colorante	11.9 ± 0.4	[21][25][27][28]

Tercera	Películas orgánicas delgadas	11.2 ± 0.3	[21][25][28]
Tercera	Perovskitas	22.7 ± 0.8	[21][30][31]
Tercera	Celda sensibilizada por puntos cuánticos	9.56 ± 0.12	[21][32]

En la Fig. 6 se puede observar el progreso de la eficiencia fotovoltaica de celdas de tercera generación a través de los años. En la sección siguiente se explica a detalle sobre cada uno de los tres tipos de celdas solares de tercera generación.

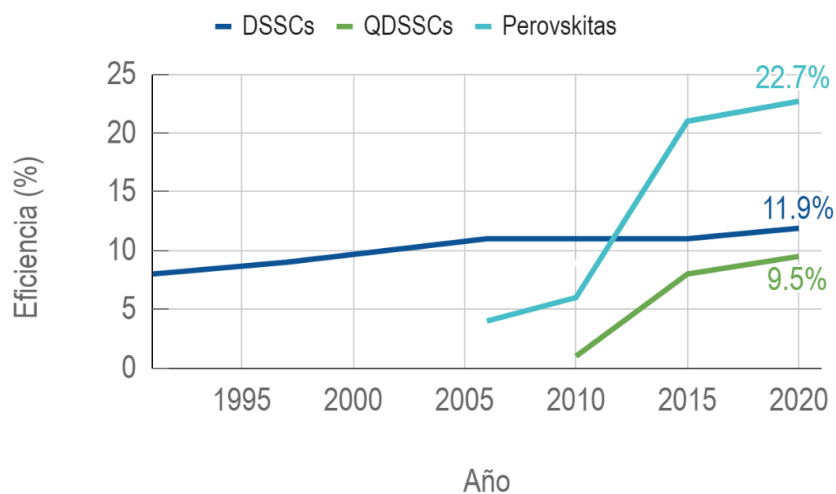


Fig. 6 Progreso de la eficiencia fotovoltaica de celdas de tercera generación, *adaptado de referencias [21][24].*

1.1 Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) son semejantes a celdas convencionales (tienen un electrodo de trabajo, electrolito o mediador redox, un contraelectrodo). Sin embargo, dichas celdas tienen una capa adicional de tinte como sensibilizador en el electrodo de trabajo. Los electrodos mesoporosos a base de TiO_2 nanocrystalino se usan con frecuencia en DSSC porque TiO_2 exhibe la mayor eficiencia entre los materiales investigados, que también incluyen ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , SrTiO_3 , Zn_2SnO_4 y SnO recubierto con ZnO [33].

En una celda solar tradicional, el silicio (Si) cumple dos funciones: actúa como fuente de fotoelectrones y proporciona un campo eléctrico para separar las cargas y crear una corriente [34]. Pero, en los DSSC, la mayor parte del semiconductor solo se usa como transportador de carga y los fotoelectrones son proporcionados por tintes fotosensibles [35].

Para que una celda DSSC funcione, el tinte debe de cumplir con lo siguiente [35]:

- El tinte debe ser luminiscente.
- Los espectros de absorción del tinte deben cubrir la región del UV-Vis e infrarrojo cercano.
- El tinte debe ser hidrofóbico para mejorar la estabilidad a largo plazo de la celda.
- Para evitar la agregación del colorante sobre el semiconductor, absorbentes (ácido quenodesoxicólico, grupos alcoxi, ácido fosfórico y grupo de ácido carboxílico) se pueden fijar entre el tinte y el semiconductor.
- La posición del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) debe estar ubicado lo más lejos posible de la banda de conducción del semiconductor, y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) debe ubicarse lo más cerca posible de la banda de conducción de dicho semiconductor, en consecuencia, el tinte debe ser más alto con respecto al potencial de la banda de conducción del semiconductor. Ver Fig. 7, en donde E_f es la energía de Fermi, el cual es el orbital molecular ocupado más alto en el cero absoluto (al subir la temperatura por encima de cero, 0 K o -273°C).

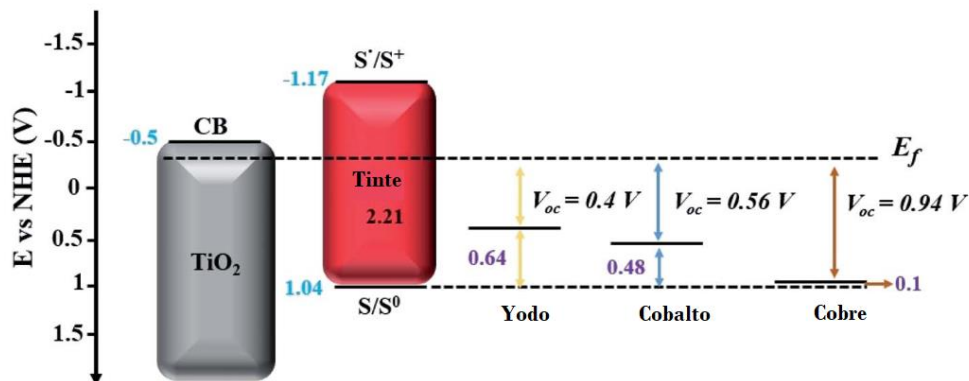


Fig. 7 Energía en DSSC con potenciales redox para cada pareja redox, referencia [36].

Las ventajas de dichas celdas son los ajustes el nivel HOMO del sensibilizador que se pueden lograr, los cuales ofrecen la posibilidad única de lograr un mayor voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Así mismo, este tipo de materiales presenta ventajas asociadas con sus variaciones de estructura, bajo costo, proceso de preparación simple y el uso de materiales sustentables [35].

Por otra parte, los factores de degradación típicos encontrados para DSSC están asociados al sellador y la encapsulación, y son los siguientes: generación de humedad y oxígeno en el área activa de la celda, sensibilidad de los electrolitos a la luz ultravioleta, fuga de electrolitos y la evaporación de solventes de electrolitos cuando se someten a condiciones ambientales de envejecimiento [36]. Una celda debe funcionar por al menos 25 años en módulos integrados (para reparación o reemplazo) para ser económica y ambientalmente viable. Hasta ahora, la prueba máxima de envejecimiento al aire libre de DSSC es reportada de únicamente 2.5 años [35][37].

Aunque las celdas de DSSC tienen mayor eficiencia que las celdas de QDSSC (de acuerdo con la Fig. 6), siendo las celdas QDSSC seleccionadas para este trabajo de tesis, no se optaron por las celdas a base de colorantes por su principal limitación de vida útil y degradación.

1.2 Celdas solares sensibilizadas por perovskitas

Los materiales de tipo perovskita tienen una fórmula química genérica denominada ABX_3 . Estos incluyen cationes orgánicos o inorgánicos en A (metilamonio o cesio), catión metálico (plomo) en B, y un anión haluro (bromo o yodo) en X [10], y tienen una estructura cristalina cúbica, tetragonal u ortorrómbico. La estructura cristalina de perovskita (ver Fig. 8) le da la ventaja de permanecer estable hasta 170 °C (variando el sitio X con el uso de pequeños iones de bromuro en lugar de iones de yoduros grandes se aumenta la estabilidad). Así mismo, al dopar el cristal o introducir imperfecciones (con iones de cesio o grupos orgánicos) se obtiene mayor estabilidad (> de 1000 horas) [38]. Perovskitas de haluro de plomo y metilamonio ($(CH_3NH_3)PbI_3$ o $MAPbI_3$) han atraído una gran cantidad

atención para uso en dispositivos fotovoltaicos por tener un alto coeficiente de absorción de luz y un alto portador movilidad [39] y han sido las perovskitas más exploradas por NREL [17].

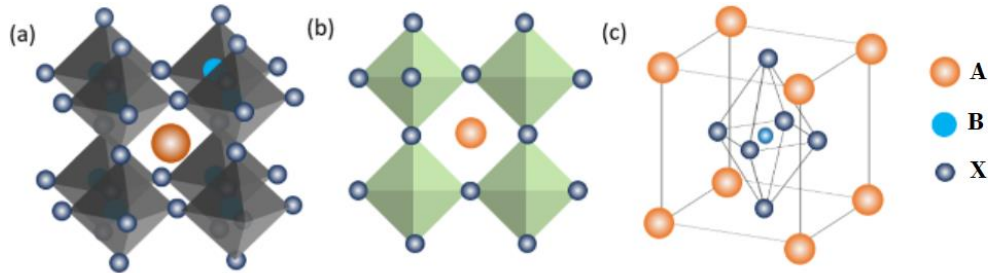


Fig. 8 Diagramas de perovskitas: (a) 3D (b) 2D (c) diagrama químico, de referencia [40].

Las perovskitas hoy en día tienen un aprovechamiento de la energía fotónica como las tecnologías como GaAs, CdTe y silicio amorfo [39], lo que posiblemente se deba al band gap similar (perovskitas = 1.55 eV, GaAs = 1.43 eV, CdTe = 1.49 eV y silicio amorfo = 1.55 eV [39]).

El procesamiento de soluciones es una de las ventajas de las perovskitas debido a su buena solubilidad, por lo tanto, ciertas técnicas de procesamiento de bajo costo como recubrimiento por pulverización (spray coating), recubrimiento por rotación (spin coating), serigrafía (screen printing o screen coating) y evaporación térmica se pueden usar para su producción. Sin embargo, se requiere alta temperatura alrededor de 500°C y es difícil lograr celdas solares flexibles [39].

Hasta ahora, el problema de las perovskitas es el uso de plomo [40], una sustancia tóxica que genera preocupación ambiental, pues se produce yoduro de plomo (PbI_2) cuando la perovskita se descompone. Existe la posibilidad de que se utilice una alternativa líder como perovskitas de estaño, sin embargo, la eficiencia de conversión de energía de tales dispositivos está detrás de los dispositivos a base de plomo [39] siendo la eficiencia de $MA\text{SnX}_3$ desde 2% [41] a un máximo de 6% [41][42], siendo del rango de eficiencia incluso menor a las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC).

1.3 Celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC)

Los QD son un grupo subatómico en la familia de los nanomateriales, que comprende metales, aislantes, semiconductores y materiales orgánicos, compuestos únicamente por materiales basados en los grupos II-VI, III-V y IV-VI [43].

Las celdas solares QDSSC se consideran un tipo de celdas solares muy prometedoras de tercera generación debido a las excelentes propiedades optoelectrónicas de los absorbentes de luz de los QD, un alto coeficiente de absorción, un rango de recolección de luz y ancho de banda ajustable, alta estabilidad y bajo costo de producción [44], entre otras ventajas.

Los nanomateriales utilizados comúnmente en QDSSC incluyen: Ag_2S , CdS, PbS, PbS/CdS, ZnSe, CdSe, CdTe, CdHgTe, InP, e InAs [45]. Debido a los peligros para la salud debido a la alta toxicidad Cd o material que contiene Pb, los QD verdes o sustentables están en demanda la aplicación en QDSSC [23].

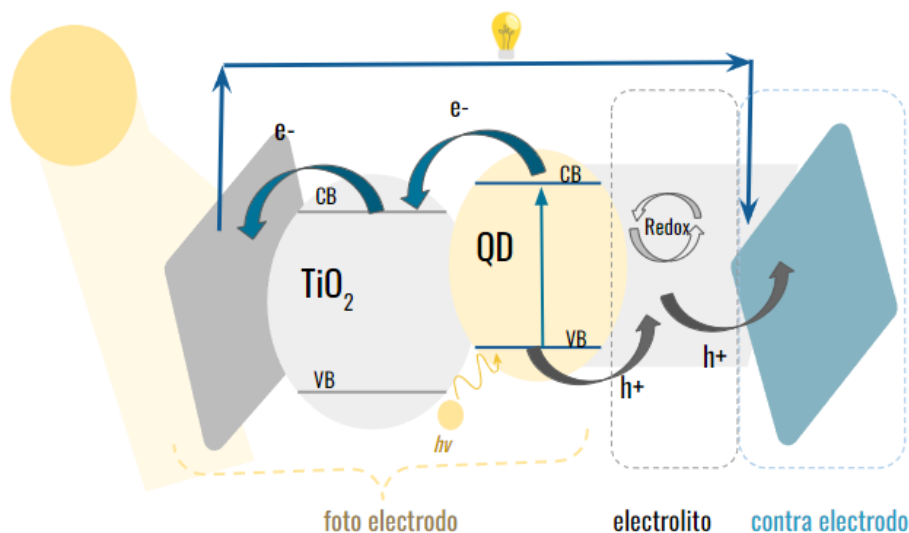


Fig. 9 Principio operacional de una celda del tipo QDSSC, adaptado de referencias [46] [47].

El principio de funcionamiento de una celda tipo QDSSC se observa en Fig. 9. Al iluminarse con luz, el sensibilizador absorbe fotones, lo cual genera que los electrones

presentes en la banda de valencia del material salten a la banda de conducción. Estos electrones excitados se pasan a la fotoánodo y los huecos se transfieren al electrolito redox. La capa de sensibilizador acepta electrones del electrolito y el electrolito oxidado se pasa a la zona más cercana hacia el contraelectrodo. Los puntos cuánticos (QD) depositados en el fotoánodo recolectan luz dentro de una cierta región de longitudes de onda de acuerdo con sus energías de banda prohibida para generar los electrones foto excitados, que posteriormente se inyectan desde la banda de conducción de los QD en la banda de conducción del óxido semiconductor, generalmente TiO_2 , y luego migran rápidamente al circuito externo a través del sustrato conductor, creando así una corriente eléctrica. El voltaje (V_{oc}) corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi (EF) del fotoánodo sensibilizado con QD y el potencial redox del electrolito [48].

Algunas ventajas de los QDSSC son: alto coeficiente de extinción, bandas de energía prohibidas ajustables mediante control del tamaño, generación de múltiples excitones, confinamiento cuántico, mayor estabilidad fotónica y química [49], sin necesidad de alta temperatura y vacío.

1) *Alto coeficiente de extinción*

Los QD son muy pequeños de 2-10 nm [50] (aunque hay autores que consideran los QD de 1-20 nm, como en la referencia [51]) confinados en tres dimensiones, con sus tamaños comparables al radio excitónico y ofrecen un alto coeficiente de extinción [19]. Uno de los objetivos de las celdas solares de la siguiente generación es superar el límite de Shockley-Queisser del 33 % de eficiencia [52], que es la máxima eficiencia de conversión de una celda solar de unión p-n iluminada por el sol y requiere que el semiconductor tenga una energía de banda prohibida de 1.34 eV [53] (hoy en día el estándar de medición en base a los cálculos de Shockley-Queisser que se usa es el documento ASTM G173-03). Eso significa que, en un día soleado, una celda solar de unión p-n convencional podría convertir hasta el 33% de los rayos del sol incidentes como máximo. Este límite ocurre principalmente por dos principales tipos de pérdida intrínseca de energía, que ocurren en las celdas solares [54]:

- (1) su incapacidad para absorber fotones con energía menor que el espacio de banda del dispositivo, y
- (2) la disipación como calor (enfriamiento o termalización) del exceso de energía de los electrones fotogenerados y los huecos por encima de la banda prohibida.

Las celdas QDSSC teóricamente podrían superar el límite de Shockley-Queisser (33% de eficiencia) y, en consecuencia, lograr una eficiencia de conversión fotoeléctrica máxima del 66% [55]. En los puntos cuánticos QD, el exceso de energía cinética de los excitones calientes crea excitones adicionales en los bordes de la banda (excitones relajados enfriados a la temperatura de red). Esto puede ocurrir de manera eficiente en QD de semiconductores. Esto ocurre porque los QD pueden generar múltiples excitones a costa de la absorción de un solo fotón. Estudios de Liu X, *et al* [50] han mostrado que los QDSSC tienen una buena respuesta a la luz, con un valor de 66% en el rango de longitud de onda visible entre 400 y 550 nm [50], valorado a través de espectros de absorción UV-Vis. Sin embargo, aun doblando el límite de respuesta a la luz de Shockley-Queisser en la zona de 400-550 nm, la eficiencia mayor fue de 3.13% [50]. Esto se debe a que los espectros de absorción de ciertos QD están limitados (en este caso de QD de CdS y CdSe de referencias [50][56]) a 450 y 550 nm de longitud de onda, lo que conduce a la fuerte absorción de fotones en longitudes de onda <550 nm, sin embargo, indica que estos QDs (CdS y CdSe) son particularmente transparentes a los fotones que tienen longitudes de onda superiores a 550 nm. Debido a la restricción del espectro de absorción de dichos puntos cuánticos en específico, el número de electrones producidos después de la excitación fotónica es limitado, lo que da como resultado una baja densidad de corriente y una efectividad muy pequeña [56].

2) *Bandas de energía prohibidas ajustables*

Las propiedades ópticas en los QDs son dependientes del su tamaño [23], como se puede observar en la Fig.10.

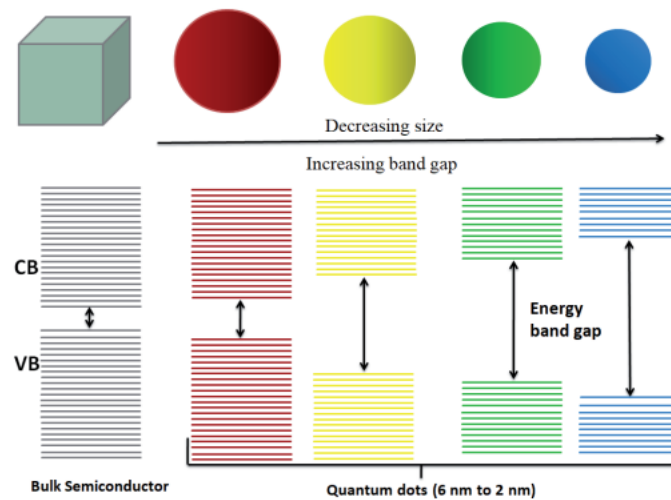


Fig. 10 Diagrama de las bandas de energía en átomos de material a granel y puntos cuánticos, *de referencia* [43]

Según investigaciones, al cambiar el tamaño de partícula de los QDs, se puede cambiar el espectro de absorción [56] para que el semiconductor reaccione no solamente entre las longitudes de onda 450-550 nm al 66%, sino en todo el rango UV y luz visible. Así mismo, se pueden ajustar las bandas prohibidas efectivas desde el rango visible hasta el IR mediante control del tamaño, la forma o la composición [57], ver Fig. 11.

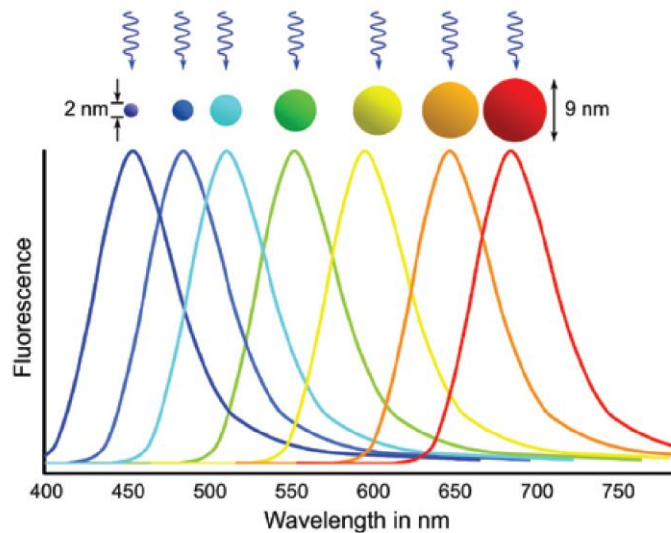


Fig. 11 Tamaño del QD y absorción de onda (menor frecuencia a mayor longitud de onda), *de referencia* [58].

Un ejemplo de bandas de energía prohibidas ajustables se puede observar en la Fig. 12. Se muestra que la energía de la banda de conducción (E_{bc}) de QD subiría a un nivel más alto de energía al disminuir el tamaño de partícula debido al efecto del confinamiento cuántico, lo que es muy importante tomar en cuenta para las celdas solares. El sulfuro de plomo (PbS) a granel tiene una energía de -4.74 eV, que es inferior a la del TiO_2 (-4.21 eV) [59]. Esto significa, que los electrones en la banda de conducción de PbS a granel difícilmente podrían saltar a la banda de conducción de TiO_2 . La E_g del PbS se puede aumentar reduciendo el tamaño de sus partículas, y cuando la energía de banda de conducción de PbS coincide con la energía de banda de conducción de TiO_2 , los electrones (pares de excitones) pueden transferirse fácilmente a la banda de conducción del TiO_2 . Para las celdas QDSSC, se prefieren los QD más pequeños, pues tienen una tasa de inyección mayor [59], dado a que el tamaño de partícula QD más pequeño tiene un límite de margen de banda de conducción más alto y, por lo tanto, una mayor fuerza impulsora para inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor (TiO_2) [60].

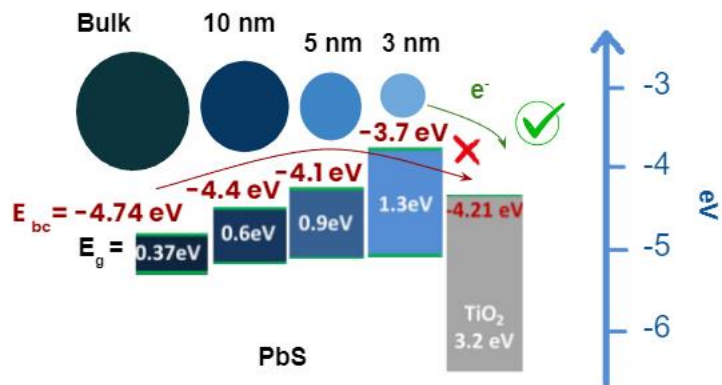


Fig. 12 Bandas de energía prohibida ajustables para PbS de diferentes tamaños de partícula, *adaptado de referencia* [59].

3) Confinamiento cuántico y generación de múltiples excitones

Los puntos cuánticos son nanopartículas semiconductoras cuyos excitones están confinados en las tres dimensiones espaciales [61].

Un punto cuántico confina en las tres dimensiones, un nanoalambre se confina en dos dimensiones y una película delgada se confina sólo en una dimensión [43]:

- En las películas delgadas, los electrones están confinados en una dirección y pueden moverse fácilmente en dos dimensiones (2D) al tener una dimensión presenta energía cuantizada.
- En el caso de los nanoalambres, éstos tienen electrones confinados en dos direcciones. Los electrones pueden moverse en una dimensión (1D) y la energía esta cuantizada en dos dimensiones.
- En el caso de los puntos cuánticos, los electrones están confinados en tres direcciones, lo que significa que los electrones pueden moverse en la dimensión cero (0D), por lo que la energía esta cuantizada de manera tridimensional.

El confinamiento comienza cuando el radio de la muestra del punto cuántico es comparable o del orden del radio de Bohr del excitón [61]. El radio de Bohr del excitón es la separación entre el electrón y el hueco en un par electrón-hueco, como se muestra en la Fig. 13.

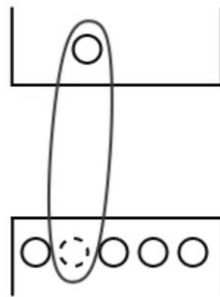


Fig. 13 Un excitón es un par electrón-hueco.

El radio de Bohr (de un excitón) se obtiene con la formula (1) [62] y algunos radios de Bohr de excitones de semiconductores se muestran en la Tabla 3.

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1)$$

Donde m_e^* es la masa del electrón excitado, m_h^* es la masa del hueco excitado, e es la carga del electrón, ε es la constante dieléctrica del semiconductor.

Tabla 3. Excitón de radio de Bohr y la energía de banda prohibida de algunos semiconductores comunes [63][64][65]

Estructura del semiconductor	Excitón Bohr (nm)	Energía de banda prohibida (eV)
PbS	40.0	0.41
GaAs	28.0	1.43
CdTe	15.0	1.50
SnS	7.0	1.22
CdSe	10.6	1.74
ZnSe	8.4	2.58
CdS	5.6	2.53

El confinamiento cuántico se debe principalmente a la presencia de relativamente pocos átomos en un punto cuántico, y este confinamiento conduce a niveles de energía discretos y cuantificados más parecidos a los de un átomo que a las bandas continuas de un semiconductor a granel [63]. Por esta razón, en la literatura, los puntos cuánticos a veces se denominan átomos o moléculas artificiales [63]. Esto significa, que las propiedades electrónicas de los puntos cuánticos son intermedias entre las de los semiconductores a granel y las de las moléculas discretas de dichos materiales, y están estrechamente relacionadas con su tamaño y forma.

El efecto de confinamiento cuántico en puntos cuánticos semiconductores (QD) se ha estudiado utilizando la Ecuación de Brus (2) para calcular la energía de emisión de puntos cuánticos semiconductores, en términos de energía de banda prohibida y (3) la ecuación de Brus para conocer la energía de banda prohibida

del punto cuántico:

$$\Delta E(R) = E_g(R) + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2)$$

Donde E_g es la energía de banda prohibida del punto cuántico, R es el radio del punto cuántico, m_e^* es la masa del electrón excitado, m_h^* es la masa del hueco excitado, h es la constante de Planck y ΔE es la energía de emisión.

Brus dio el primer cálculo teórico para nanopartículas semiconductoras (usando CdS y CdSe). En la ecuación (2) y (3) se considera que un excitón está confinado a un volumen esférico y la masa del electrón y el hueco se reemplaza con masas efectivas (m_e^* y m_h^*) para definir la función de onda [61]. Esta ecuación se puede utilizar para describir la energía de emisión del nanomaterial semiconductor (punto cuántico) en términos de energía de banda prohibida.

$$E_g = E_{g(bulk)} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2} \quad (3)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad relativa y ϵ_r la permitividad del espacio libre.

En la ecuación (2), el término del lado derecho describe el valor de la banda prohibida de energía del semiconductor a granel, el segundo término representa el modelo de confinamiento cuántico de partículas en una caja y el tercer término detalla la atracción de Coulomb entre el electrón y el hueco (excitón). A medida que el radio del punto cuántico disminuye, el término de atracción de Coulomb podría despreciarse en comparación con el segundo término en los cálculos. Por lo tanto, la ecuación (3) indica que los valores propios de energía de banda prohibida aumentan a medida que disminuye el tamaño del punto cuántico [63].

A partir de la ecuación (3), la energía de confinamiento del estado fundamental es inversamente proporcional al tamaño (radio), y, a medida que se aumenta el radio (tamaño), la energía de confinamiento disminuye, pero la energía más baja posible

nunca llega a cero [61], como se puede apreciar en la Fig.14. La energía de confinamiento en los puntos cuánticos se puede observar a través de un aumento de la energía de la banda prohibida: a mayor energía de confinamiento, mayor energía de la banda prohibida, pues el confinamiento se vuelve más parecido al de un átomo.

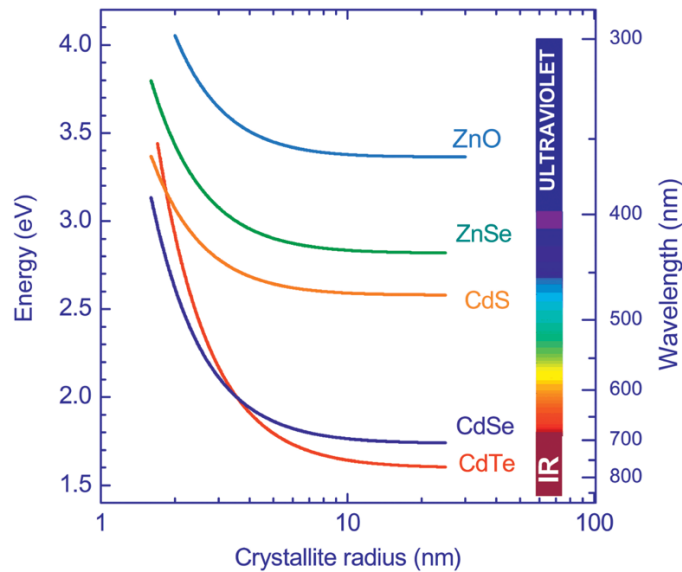


Fig. 14 Energía de confinamiento del estado fundamental, al cambiar el radio del QD, de referencia [66]

Una banda prohibida más grande significa que se requiere más energía para excitar un electrón ubicado en la banda de valencia para pasar a la banda de conducción y, por lo tanto, se absorbería luz de una frecuencia más alta y una longitud de onda más baja.

Un aspecto esencial de lograr QDSSC con eficiencia de conversión eficiente es reducir la pérdida de energía causada por la relajación térmica de electrones y huecos calientes fotogenerados [45]. Esto significa, que los portadores calientes pueden producir mejores fotocorrientes. Este enfoque requiere producir un segundo (o más) par electrón/hueco a través del impacto ionización (llamado generación de excitones múltiples o MEG) un proceso que es el inverso de un proceso Auger, donde dos pares electrón/hueco se recombinan para producir un

solo par electrón/hueco altamente energético [45].

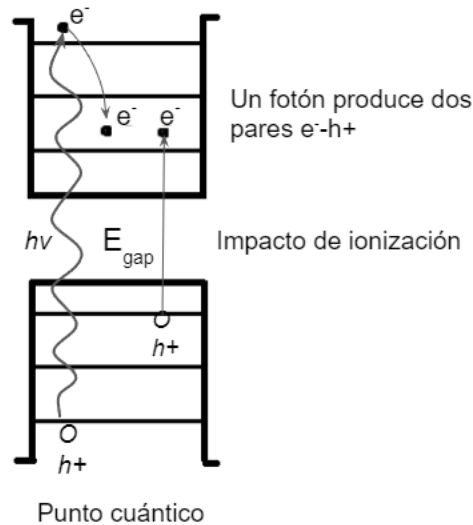


Fig. 15 Eficiencia fotovoltaica mejorada en QDSSC a través del impacto ionización (efecto Auger inverso), *adaptado de referencias* [45][59].

En materiales convencionales, un electrón caliente generalmente transfiere su exceso de energía cinética a un hueco caliente a través de un proceso Auger. Para ralentizar la tasa de enfriamiento de electrones, los QD por una bloquean el proceso Auger (ver Fig. 15), en el cual es esencial que el proceso de ionización por impacto sea más rápido que el enfriamiento del portador u otros procesos de relajación de los portadores calientes [45] recombinando múltiples pares de huecos de electrones en lugar de un solo. La ventaja principal de los efectos Auger inversos es producir eficiencias de conversión mucho más altas gracias a fotocorrientes más altas en el dispositivo [67]. Se ha descubierto que los puntos cuánticos emiten hasta tres electrones por fotón debido a la generación de excitones múltiples (MEG), en lugar de uno solo, como ocurre en las celdas solares de silicio cristalino convencionales [63].

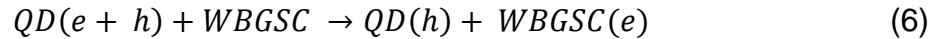
Los excitones (pares de electrones y huecos) se generan cuando QD se ilumina con energía solar (comparable a su energía de banda prohibida) [23].

La separación y transporte de carga se puede demostrar con las siguientes reacciones químicas [23]:



en donde hv es la energía del fotón, e y h son electron y hueco, respectivamente en (4) y (5).

En el semiconductor de banda de energía prohibida ancha (wide band gap semiconductor WBGSC, por sus siglas en inglés) y el QD interaccionan de la siguiente manera en (6):



La reducción y oxidación del electrolito han sido representados por Red y Ox, respectivamente en la ecuación (7).

La separación de carga en la interfaz del semiconductor de banda de energía prohibida ancha (WBGSC) y el QD depende del tamaño de QD. Para mejorar el transporte de electrones, el tamaño de los QD debe ser menor [23].

4) *Estabilidad y síntesis simple*

Los factores ambientales como el oxígeno y el agua, el aumento de las temperaturas o las altas intensidades de iluminación pueden reducir la vida útil de las QDSSC [68], sin embargo, los QD han sido ampliamente estudiados debido a su relativa estabilidad y síntesis simple [49]. La estabilidad química de los QD es superior a sus constituyentes a granel debido a la estructura reticular que se obtiene, la cual se caracteriza por ser particularmente endurecida y generar menor difusión [69]. Así mismo, la síntesis acuosa de QDs ayuda a mejorar alta

estabilidad de los QD ante la humedad, además de ser simple y rentable en costos [69]. Algunos estudios de puntos cuánticos de CdTe, CdS, ZnS muestran poseer fotoestabilidad mejorada a través de síntesis acuosa, sobre todo las de estructura de núcleo/cáscara [70][71]. Es importante durante la síntesis acuosa que no exista exceso de cationes del material en forma de sales, de lo contrario, el material puede volverse extremadamente ineficiente e inestable durante la operación [71]. La humedad (el agua) no reacciona con los constituyentes de la superficie de los QD para crear nuevos productos, dado a su estabilidad, pero puede unirse a la superficie de los QD a través de grupos OH^- . Este la unión puede tener un efecto protector, particularmente durante la fabricación del dispositivo, pues los grupos OH^- pueden bloquear estéricamente las moléculas de O_2 y ralentizar temporalmente la oxidación [68].

Un papel importante en la estabilidad de los QD es el tamaño de este. Los efectos de la oxidación en los QD calcógenos (como PbS y SnS) está influenciada en gran medida por sus propiedades superficiales, que están relacionadas con su estructura cristalina. En la Fig. 16 se puede observar que QD más pequeños, representados aquí como de 3 nm o menos, tienen una forma octaédrica y una alta proporción de planos (111), mientras que los QD más grandes, de aproximadamente 5 nm y más, tienen una estructura de cuboctaedro y una proporción mayor de [100]. Los planos (100) están totalmente coordinados y no tienen cargas, mientras que los planos (111) (en este caso de PbS) están poco coordinadas y poseen enlaces colgantes, donde los ligandos se unirán preferentemente. Dado a que los ligandos se unen preferentemente a las caras (111) de los QD, una mayor proporción de los planos (100) conduce a un recubrimiento de ligando menos denso y una menor resistencia a la oxidación, y a la degradación [68].

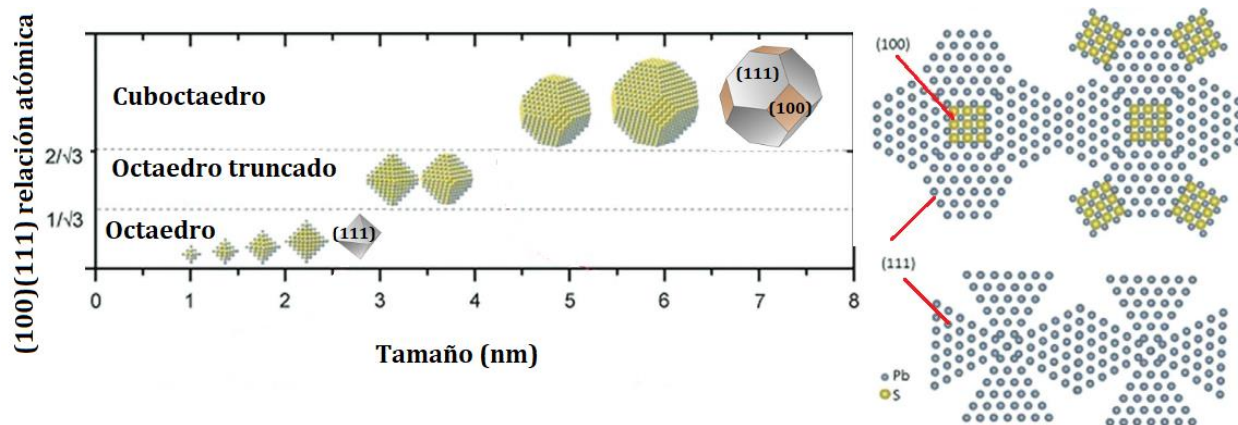


Fig. 16 La relación entre el tamaño, la morfología y la proporción de planos de QD de PbS, adaptado de referencia [68].

A continuación, se pueden observar las eficiencias de distintos métodos de síntesis de QDSSC en la Tabla 4.

Tabla 4. Compilación de los materiales más utilizados en QDSSC con sus respectivas eficiencias, adaptado de la referencia [56]

Semiconductor base	Tipo de punto cuántico	Contra-electrodo	Electrolito	Método de síntesis	PCE (%)
TiO ₂	CdSe	Pt	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	CBD	-
TiO ₂	CdSe	Pt	Na ₂ S+Na ₂ SO ₄	CBD	-
TiO ₂	CdS	Pt	Na ₂ SO ₃	CBD	-
TiO ₂	CdSe	Pt	Polisulfuro	CBD	1.03
TiO ₂	CdSe	Pt	Na ₂ S	CBD	0.7
TiO ₂	CdSe	Pt	Na ₂ S	CBD	0.84
TiO ₂	CdSe	Pt	Na ₂ S+S+NaOH	CBD	0.4
TiO ₂	CdS	Pt	I ⁻ +I ₂ +DMPII+TPB	CBD	0.3
TiO ₂	CdS/CdSe	Pt	Na ₂ S+S	CBD	1.42
TiO ₂	CdS/CdSe	Pt	Na ₂ S+S+KCl	CBD	1.33
TiO ₂	CdSe	Pt	I ⁻ +I ₂ +HMII+TPB	CBD/Linker	1.19
TiO ₂	CdS/ZnSe	Pt	Tiourea	CBD/Linker	0.86

TiO₂	CdS	Pt	KCl+ Na ₂ S	SILAR	-
TiO₂	CdS/CdSe	Pt	Na ₂ S+S+KCl	SILAR	1.14
TiO₂	CdS/CdSe/ZnS	CuS,CoS	Polisulfuro	SILAR	2.7
TiO₂	CdS/ZnS	Pt	Sulfuro	SILAR	1.72
TiO₂/ZnS	CdS/CdSe	Cu ₂ S	Na ₂ S+S	SILAR	4.21
TiO₂	CdS/CuInS ₂	C	Na ₂ S+S	Coloide	1.47
TiO₂	CdS	Pt	Na ₂ S+S	Coloide	1.18
Grafeno-TiO₂	CdS	Pt	Na ₂ S+S	Coloide	1.31

Los parámetros que afectan la eficiencia (PCE) de una celda solar se puede expresar en la ecuación (8) [72]:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (8)$$

$$FF = \frac{J_m * V_m}{J_{sc} * V_{oc}} \quad (9)$$

En donde PCE es la eficiencia (también llamada η) V_{oc} es el voltaje de circuito abierto, J_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito, FF es el factor de llenado (ecuación 9), P_{out} es la salida de energía total y P_{in} es la entrada de energía solar.

Para que la celda tenga buena eficiencia, el fotocatalizador debe tener una banda prohibida (E_g), siendo E_g la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción lo suficientemente pequeña para una utilización eficiente de la energía solar (por ejemplo, < 3.0 eV) [73]. Por este motivo, uno de los materiales más utilizados en los QDSSC son los calcógenos. Los materiales de calcógenos son compuestos químicos que consisten en al menos un ion calcógeno (un elemento químico en la columna VI de la tabla periódica: oxígeno, sulfuro, selenio, telurio) [74]. Los puntos cuánticos a base de calcógenos tienen buena aceptación para su aplicación en QDSSC [75]. Los calcógenos se utilizan generalmente en el desarrollo de estructuras de

dispositivos optoelectrónicos debido a su fácil fabricación y sus propiedades ópticas de absorción y emisión [76]. En la Fig. 17 se pueden ver las energías de bandas prohibidas y posiciones de borde de banda con respecto al nivel de vacío para algunos semiconductores con óxidos, nitrilos y calcógenos, siendo las líneas rojas horizontales representan los bordes de la banda de conducción y las verdes los bordes de la banda de valencia.

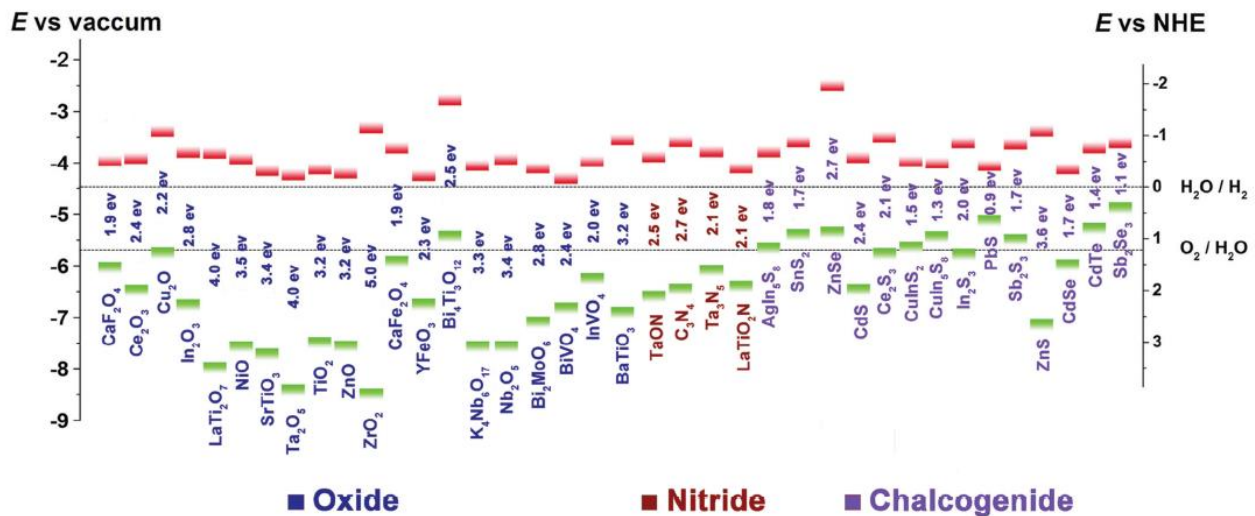


Fig. 17 Energías de bandas prohibidas para semiconductores (óxidos, nitrilos y calcógenos), de referencia [73].

Hay un creciente interés en calcógenos de estaño, por su alta estabilidad química y ambiental en comparación con los calcógenos de plomo tóxicos, sin embargo, el número de estudios sobre calcógenos de estaño en la literatura sigue siendo relativamente baja, y el grado de síntesis (control sobre el tamaño y la morfología) que se ha logrado para los calcógenos de plomo, pero aún no se ha realizado con buenas eficiencias en otros sistemas de calcógenos [77].

Para la optimización de QDSSC, algunas consideraciones podrían ser las siguientes:

- Para reducir el costo de QDSSC, es necesario simplificar el procedimiento de preparación para foto ánodos, especialmente el procedimiento de sensibilización QD [44].

- Los materiales para fotocatalisis deben poseer cualidades tales como alta fotoactividad hacia la región UV cercana y visible del espectro electromagnético, resistencia a la foto corrosión (reducción y fotooxidación asociados a la luz [78]), inerte, de bajo costo y de baja toxicidad ambiental [79].

CAPÍTULO 2: Antecedentes

El concepto de pasta o pintura solar (solar paint en inglés) se ha desarrollado en los últimos años, sin embargo, ha habido un progreso muy limitado en esta área debido a una variedad de desafíos tecnológicos [25]. La introducción de celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QD), QDSSC, ofrece oportunidades únicas para diseñar celdas solares en forma de pintura solar de diseño simple, y sería una combinación de los conceptos de la tercera generación y cuarta generación de tecnologías de celdas solares. La disponibilidad de una amplia variedad de QD como sensibilizadores en un semiconductor de banda ancha abre la posibilidad de hacer una elección adecuada de materiales para desarrollar pastas solares [16][80][81].

Hasta ahora, los sistemas tradicionales de paneles solares fotovoltaicos han sido el elemento vital de la industria solar. La idea de usar una sustancia similar a una pasta o pintura para generar electricidad ha sido discutida dentro de la comunidad científica durante años, lo que potencialmente podría hacer que los sistemas de energía solar fueran más difundidos y omnipresentes en el mundo. Dicha pasta o pintura solar es necesaria para reducir el precio del material semiconductor, disminuir la cantidad de instrumentos especializados para la producción y sustituir los productos químicos peligrosos por no peligrosos, por lo que existen muchas barreras de entrada para los posibles fabricantes de pintura solar [21]. Así mismo, la pintura solar no es tan eficiente como la celda solar a base de silicio y este es el único obstáculo importante que se debe superar para que sea financieramente práctica y atractiva para la industria [21]. La pintura o pasta solar generalmente tiene una eficiencia del rango de 1% y 11% [21][27]. Sin embargo, cuando se descubra la forma económica de aumentar la eficiencia de la pintura solar y disminuir su impacto ambiental, éstas potencialmente se volverán más populares con respecto a los paneles solares a base de silicio.

2.1 Antecedentes de pastas solares a partir de QDSSC

Para producir celdas QDSSC más versátiles y hacerlas económicamente viables, es

importante simplificar los procedimientos de preparación. En comparación con la fabricación convencional de fotoánodos de QDSSC a base de película delgada, la pintura solar brinda la oportunidad de reducir el tiempo de fabricación de fotoánodos de más de 1-2 días, a solo 1-2 horas [82]. El término pintura solar o pintura fotovoltaica de QDSSC aparecieron en artículos desde 2012, originando a partir de métodos semejantes de ciertos trabajos a base de QDSSC de películas delgadas.

Actualmente existen varios términos diferentes disponibles para definir la pintura fotovoltaica, como tinta de nanocristales, nanocristales fotovoltaicos, película delgada pulverizada y pintura solar de puntos cuánticos [72]. Las pinturas solares son una clase de tecnología de película delgada en la que se puede fabricar en forma de solución, la cual se aplica sobre un sustrato (mediante pulverización, brocha u otro método) para formar una celda solar completa. La diferencia entre las películas delgadas y la pintura o pasta solar es el grosor del recubrimiento. El grosor de las películas ultrafinas es menor a 10 nm y las películas finas se presentan en un rango de 20 nm–1 μm [83] siendo considerada la pasta o pintura solar las capas homogéneas más gruesas que las películas finas.

En la Tabla 5 se muestra un resumen de la eficacia de la pintura solar basada en diferentes tipos de materiales y técnicas para pinturas/ pastas solares a base de puntos cuánticos.

Tabla 5. Eficiencia de pastas solares a base de QDSSC

Configuración de QD	Método de síntesis	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	η (%)	Año	Referencia
PbS/ TiO ₂	p-SILAR	440	3.0	0.5	1.49	2021	[84]
ZnSe/TiO ₂	CBD	590	11.11	0.63	4.13	2018	[44]
PbS/p-TiO ₂	p-SILAR	494	5.23	0.52	1.35	2017	[85]
CdSe/ZnO	CBD	320	10.0	0.36	1.36	2016	[86]
CdSe/TiO ₂	p-SILAR	585	3.1	0.59	1.08	2012	[82]

El método p-SILAR descrito en la tabla 4 se refiere al proceso de adsorción y reacción de capas iónicas pseudo sucesivas, que es una ruta para desarrollar nanocompuestos sensibilizados de puntos cuánticos a través de la deposición de QD en nanopartículas de óxido metálico [87]. El CBD (o chemical bath deposition, por sus siglas en inglés), es un método de deposición de película delgada donde la película se forma usando una solución precursora acuosa.

Los trabajos de la Tabla 5 se describen en detalle a continuación:

Uno de los primeros en reportar el uso de pinturas o pastas solares a base de puntos cuánticos fueron Genovese, *et al* [82] en 2012. En su trabajo se describe la preparación de una pintura solar libre de aglutinantes a partir de nanopartículas semiconductoras de CdS, CdSe y nanopolvo de TiO₂ por método pseudo SILAR y ultrasonido. Se usó agua/metanol (3:1), 100 µL de 0.1 M NaOH, 2 ml de 0.1 M CdSO₄, luego 2 ml de 0.1 M de Na₂S. Se centrifugó y se repitió el ciclo 8 veces de precursores Cd²⁺ y S²⁻ para obtener CdS/TiO₂ y 3 veces con precursores Cd²⁺ o Se²⁻ para CdSe/TiO₂ (para el último se utilizaron 0.1 M de SeO₂ en lugar de Na₂S). La pasta se aplicó a un vidrio conductor (FTO) con tratamiento térmico a 473 K, para posteriormente utilizar la pasta obtenida en la celda grafeno-Cu₂S como contraelectrodo y el par sulfuro/polisulfuro como par redox. Obtuvieron un voltaje de circuito abierto V_{oc} de 585 mV y una densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} de 3.1 mA/cm². Se obtuvieron eficiencias superiores al 1% en condiciones ambientales. El estudio afirma que es pintura solar a base de puntos cuánticos y la celda que se forma es QDSSC, se reporta que las partículas de CdSe tienen varios tamaños, QD de tamaño menor a 10 nm de diámetro y partículas mayores, 1-6 µm.

Guo, *et al* [86] prepararon una pintura solar a base de puntos cuánticos de ZnO/CdS en 2016. Su trabajo consistió en preparar una mezcla de ZnO/CdS y ZnO/CdSe que tuvo una eficiencia de 1.36%. La mezcla ZnO/CdS se preparó suspendiendo 0.3 g de nanopartículas de ZnO comerciales en 50 ml de metanol en sonicación durante 1 hora.

Posteriormente añadieron 1 ml de NaOH 0.1 M a la solución de ZnO y 2 ml de Cd(NO₃)₂ en metanol a la solución con agitación durante unos 5 min antes y después, gota a gota, 2 ml de Na₂S con agitación. La segunda parte de la mezcla, ZnO/CdSe, se usaron 5 mM de NaBH₄ y 2.5 mM de SeO₂ en agua destilada. Se repitió el procedimiento 3 veces para ambas mezclas. Posteriormente, para hacer la pintura, 0.4 g de polvo se mezcló en 2 ml de terbutanol (3:1). Aunque el estudio menciona que la pintura solar es QDSSC, en el estudio no se reportan tamaños obtenidos de los puntos cuánticos obtenidos.

En el 2017, Abbas, *et al* [85] obtuvieron una nueva pintura solar basada en un nanopolvo de tipo p-TiO₂ recubierto de PbS que puede procesarse en aire. En su trabajo utilizaron TiO₂ comercial, ácido acético, etanol, terpinol y etilcelulosa, donde se usó 0.125 g de etilcelulosa 5% en tolueno/etanol 80:20 (25°C) para hacer la pasta de TiO₂, y posteriormente, se añadieron 0.5 g de polvo de TiO₂ sensibilizado con PbS en 1.7 ml de la pasta. Posteriormente, las pastas solares se aplicaron sobre vidrio FTO, se calentaron a 250°C durante 10 min en aire. Obtuvieron una eficiencia de la celda de 1.41%. El estudio menciona que se obtuvieron partículas de puntos cuánticos promedio, sin especificar un diámetro en nm. Sin embargo, se afirma que este tipo de metodología se puede implementar para la fabricación de celdas solares de gran superficie y de bajo costo.

En el 2018, Shen, *et al* [44] realizaron pinturas solares a base de puntos cuánticos a partir de ZCISe. En su trabajo se sintetizaron QD solubles en aceite con TiO₂. Usaron materiales Zn-Cu-In-Se (ZCISe) por considerarse menos tóxicos y ambientalmente benignos. Se logró una eficiencia promedio de 4.13% en los QDSSC resultantes con el uso de contraelectrodo de Cu₂S/latón. La pintura se preparó de la siguiente manera: 0.5 g de nanopolvo de TiO₂ (P25) se agregó en CH₂Cl₂ y se mezcló con la dispersión ZCISe QD en CH₂Cl₂ para obtener el compuesto TiO₂/QD. Posteriormente, se hizo un recocido a alta temperatura con un sustrato de polímero conductor y el polvo TiO₂/QD se agregó a una solución aglutinante de poli (difluoruro de vinilideno) (PVDF) en ultrasonido y obtuvo una pintura solar marrón que posteriormente se depositó en un vidrio FTO a

través de serigrafía para obtener fotoánodos sensibilizados con QD de tamaño promedio de 4.1 nm después de un proceso de recocido a baja temperatura (120 °C).

Uno de los últimos trabajos en pinturas solares pertenece a Malik, *et al* [84]. Dicha pintura de TiO₂/PbS se sintetizó por el método p-SILAR e incorporó soluciones iónicas basadas en In de dos maneras diferentes. Uno de los dos enfoques fue agregar un ciclo p-SILAR de depósito de In₂S₃ sobre QD de PbS después de 3 ciclos convencionales de desarrollo de PbS para preparar nanocompuestos de TiO₂/PbS (y su pintura solar posteriormente), mientras que el otro fue extender con un paso adicional de dopaje de iones de In dentro de los QD de PbS. El TiO₂/Pb(In)S-In₂S₃ dio como resultado una eficiencia de 1.49 %. El trabajo no menciona el tamaño de los puntos cuánticos, pero se describe el material como nanocompuestos de TiO₂ sensibilizado con puntos cuánticos.

Existen muy pocos artículos utilizando la pintura solar como fotoánodo de celdas tipo QDSSCs. La mayoría de los trabajos existentes (como se puede apreciar en la Tabla 5) son QD de PbS y QD de CdSe en el semiconductor TiO₂. Ha sido reportado que los puntos cuánticos de PbS y CdSe son tóxicos. Los QD de PbS, con diámetros menores a 10 nm, pueden transferir energía a moléculas de oxígeno cercanas, lo que podría inducir la generación de especies reactivas de oxígeno y, por lo tanto, provocar inflamación o carcinogénesis, motivo por el cual han sido probados tóxicos para peces y neuronas de rata, sin embargo, las respuestas en humanos no se han evaluado exhaustivamente [88]. Así mismo, según extensos estudios, los QD a base de Cd exhiben efectos tóxicos, causando muerte celular por daño en el ADN [89], los cuales se derivan principalmente de su composición, como CdSe y CdTe y se ha demostrado que los iones Cd²⁺ contribuyen a la citotoxicidad debido a la fotólisis, oxidación y la formación de especies reactivas de oxígeno, induciendo daño celular [90]. Los semiconductores de las series IV-VI (PbS, PbSe), tienen una banda prohibida más estrecha, alcanzando la eficiencia de celdas a base de Cd (que han tenido preferencia gracias a su mayor rango de absorción de la luz en la región del infrarrojo cercano), sin embargo, la toxicidad severa de Cd o Pb, y los daños que causa a los cuerpos humanos, dificulta su futura aplicación

[91]. La dosis de riesgo mínimo (MRL) especificado por la ATSDR para el cadmio es de 0.0001 mg/kg/día y para el plomo es de 0.00016 mg/kg/día [92].

Para reducir el impacto ambiental, es necesario desarrollar QD a partir de materiales más seguros y ecológicos. En consecuencia, la exploración de semiconductores no tóxicos y de bajo costo con una banda prohibida estrecha ha atraído mucha atención, entre los cuales destacan los calcógenos de estaño como una buena opción, especialmente el sulfuro de estaño (SnS), que tiene una banda prohibida directa de 1.3 eV y una banda prohibida indirecta de 1.09 eV a granel, lo cual le da más potencial para detectar infrarrojo cercano, alta conductividad y absorción, y así mismo, existen abundantes reservas de Sn y S en la Tierra [91]. El sulfuro de estaño (SnS) es un material de celda solar muy prometedor, ya que es poco tóxico, muy abundante, estable a largo plazo, respetuoso con el medio ambiente y con una huella de carbono baja (potencial de calentamiento global bajo de 0.74* kg CO₂e/kg según Ecolnvent para minerales de sulfuro, A1-A3). Además, el SnS es un buen material candidato para QD, pues el cuerpo humano tolera mejor el Sn que otros metales pesados, pues el nivel de riesgo mínimo MRL de Sn para los seres humanos es de 0.3 mg/kg/día, y existen varios estudios de SnS para aplicaciones biomédicas en caso de usarse los QD de SnS no citotóxicos para imagenología *in vitro* [93]. Los QD de SnS presentan ventajas como composición química simple, no tóxica y de bajo costo [94] lo que podría sustituir a compuestos como el CdTe y CdS que contienen elementos tóxicos y son de naturaleza escasa. Es importante mencionar que, aunque el estaño tiene un perfil toxicológico a partir de sobrepasar el límite MRL, los valores de referencia de la dosis de riesgo mínima para generar citotoxicidad son 3,000 veces mayor que el MRL del cadmio y 1,875 veces mayor al MRL del plomo, por lo que se considera que el estaño es menos tóxico en comparación al cadmio y plomo.

Por otra parte, el semiconductor TiO₂ es uno de los fotocatalizadores más estudiados últimamente, este material presenta una amplia banda prohibida (alrededor de 3.2 eV) lo que hace que los procesos de fotocátalisis sean accionados únicamente por luz

*Dato obtenido de software para análisis de ciclo de vida One Click LCA, con el punto de referencia "Sulphide ore".

ultravioleta [95]. Como resultado, solo una pequeña parte de todo el espectro solar se puede utilizar. Esto requiere la modificación del fotocatalizador de TiO₂ convencional para reducir su banda prohibida a longitudes de onda de luz visible, lo que se puede hacer con una molécula colorante o puntos cuánticos [22][95]. El TiO₂ tiene relativamente baja huella de carbono (potencial de calentamiento global bajo de 6.36* kg CO₂e/kg según EcoInvent para dióxido de titanio, A1-A3) y las nanopartículas de dióxido de titanio no son citotóxicas ni clastogénicas en humanos [96], teniendo un MRL de 2500 mg/kg/día [97] por lo cual es una buena combinación desde la perspectiva medioambiental de usar SnS y TiO₂.

Hasta la fecha no han sido reportados trabajos de pintura o pasta solar a base de puntos cuánticos de sulfuro de estaño (SnS) y TiO₂, ni la síntesis de puntos cuánticos de SnS por método pseudo SILAR. Por eso, su síntesis puede ser basada en métodos de síntesis de QD de SnS para películas delgadas, como se describe a continuación.

2.5 Antecedentes de métodos de síntesis de QD de SnS para películas delgadas

Los estudios que se reportan en la literatura para síntesis de QD de SnS en TiO₂ para películas delgadas son escasos, sin embargo, se enlistan en la Tabla 6.

Tabla 6. Eficiencia de películas delgadas a base de QD SnS

Configuración	Método de síntesis	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	η (%)	Año	Referencia
QD SnS/TiO ₂ /Gr	SILAR	520	1.08	0.44	0.29	2020	[98]
QD SnS/TiO ₂	SILAR	380	0.37	0.46	0.06	2019	[99]
QD SnS/TiO ₂	CBD	510	2.410	0.49	0.61	2015	[100]
QD SnS/TiO ₂	SILAR	NA	NA	NA	NA	2015	[101]

*Dato obtenido de software para análisis de ciclo de vida One Click LCA, con el punto de referencia "Titanium dioxide production".

Los trabajos de la Tabla 5 se describen en detalle a continuación:

En 2015 Miyauchi *et al* [101] reportaron un método de obtención de QDs de SnS mediante el método SILAR. Su trabajo fue basado en los precursores SnCl₂ y Na₂S. Las nanopartículas obtenidas mediante este método están en el rango de 10-50 nm dependiendo de cantidad de los ciclos de SILAR aplicados. Los mejores resultados fueron obtenidos mediante la aplicación de 10 ciclos. De acuerdo con el estudio, 10 ciclos de técnica SILAR produjo una generación de fotocorriente eficiente por el electrodo SnS QD/TiO₂. Con menos ciclos SILAR, el número de pares de electrón-hueco se reduce debido a la absorción óptica limitada y, a medida que aumenta el número de ciclos, el TiO₂ se sobrecarga con SnS QD, lo que limita la transferencia de huecos de SnS QDs y la difusión de agentes electrolíticos a los SnS QD. Dado a que el estudio estaba enfocado a la producción de hidrógeno bajo irradiación de luz visible, no hay datos sobre la eficiencia PCE de este método para aplicaciones fotovoltaicas (en la Tabla 4 se utiliza NA para identificar que no hay datos relacionados a la eficiencia para este estudio). El estudio no reporta el tamaño de QD de SnS obtenido.

En 2015, Li, *et al* [100] sintetizaron QD de SnS por método químico. En su trabajo describen el proceso de sensibilizado de fotoánodos porosos de TiO₂ por QD de SnS mediante un proceso de reacción química *in situ*. Primero prepararon una pasta de TiO₂, la cual posteriormente aplicó con una racleta (técnica doctor Blade en inglés) a un vidrio FTO. La preparación de la pasta fue la siguiente: 1 g de nanopartículas de TiO₂ (Degussa P25) con 1.8 ml de H₂O, 250 mg de PEG-20.000, 1.25 mg de hidroxietilcelulosa, 0.03 ml de acetilacetona y 0.008 ml Tritón X100. Las películas delgadas se recocieron en un horno de mufla a 450 °C durante 30 minutos. La solución de precursor catiónico fue preparada disolviendo una cantidad de SnCl₂ en monometiléter de etilenglicol (EGME) y 1-butanol. El precursor aniónico, S²⁻ se preparó disolviendo (NH₄)₂S en 10 ml de etanol a temperatura ambiente. El electrodo recubierto de TiO₂ se sumergió en una solución de SnCl₂ 0.15 M durante 10 segundos, y posteriormente secado, para luego sumergir el electrodo en una en solución S²⁻ durante 30 segundos, donde la reacción tuvo lugar. Los QD de SnS tenían un tamaño promedio de 8 nm y la película delgada tuvo un voltaje de

circuito abierto V_{oc} de 510 mV, una densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} de 2.410 mA/cm² y una eficiencia de 0.6 %.

En 2019, Ngoi, *et al* [99] fabricaron en su trabajo QD de SnS sobre TiO₂ SnS de tamaño entre 6-9 nm. A diferencia de los estudios de Li y Miyauchi, los QD de SnS se sintetizaron a partir de SO₄²⁻ en disolución acuosa por método SILAR, en el cual se sumergía un vidrio FTO con TiO₂ y posteriormente se sumergía a una solución acuosa de Na₂S. Aunque se hicieron hasta 6 ciclos, las muestras que mejor eficiencia presentaron fueron de 3 ciclos, con una eficiencia de 0.06%. A pesar de que el rendimiento fue relativamente bajo, este trabajo muestra la viabilidad de SnS QD como material de síntesis verde para dispositivos QDSSC.

En 2020, Badawi, *et al* [98], obtuvieron QD de SnS en electrodos de nanocompuesto de grafeno/TiO₂ (Gr/TiO₂) usando la técnica SILAR para uso fotovoltaico. El tamaño de los QD SnS estaba en un rango de 3-4 nm. Usaron soluciones de SnCl₂ y Na₂S de 0.1 M para cada uno para tener cationes Sn⁺² y aniones S²⁻, respectivamente. La mayor eficiencia se obtuvo en 6 ciclos, siendo 0.297%.

Después del trabajo de Badawi en el 2020, no hubo más estudios de síntesis de QD de SnS en TiO₂ en forma de películas delgadas, a excepción del estudio de Malankowska, *et al* [51] en 2020, donde se usaba SnCl₂ y Na₂S₂O₃ como precursores y se mezclaban en amoníaco en un baño ultrasónico. Sin embargo, el estudio no realizó pruebas para medir la eficiencia pues el objetivo del trabajo era obtener un material para purificación del aire.

Según lo reportado en la literatura, existen pocos estudios de síntesis de QD SnS en TiO₂ para películas delgadas, y no hay estudios de pastas o pinturas solares a base QD de SnS en TiO₂ y/o materiales menos citotóxicos que los puntos cuánticos a base de cadmio y plomo. Es por este motivo que este trabajo se pretende obtener pintura solar a base de QD de SnS por método pseudo SILAR para estudiar la fase que se obtiene, las condiciones para su formación y su eficiencia.

A pesar de la baja eficiencia de conversión de energía (PCE) de las QDSSC a base de pintura solar reportada hasta el momento, esta técnica ofrece la posibilidad de ir transformando la forma de fabricar celdas solares y disminuir su costo [85], así como desarrollar métodos más simples, seguros y de fácil reproductibilidad a grandes escalas, para la preparación de puntos cuánticos, que es lo que se pretende con este proyecto.

2.6 Hipótesis

La incorporación de puntos cuánticos de SnS mediante por técnica pseudo SILAR al TiO₂ permitirá obtener un recubrimiento fotovoltaico (pintura o pasta solar) sensible a la luz visible para su aplicación en celdas fotovoltaicas para la generación de energía renovable, con un rango de eficiencias mayor a 1%.

2.7 Objetivo general

Realizar la primera pasta o pintura solar a base de QD de SnS y TiO₂, por método pseudo SILAR y realizar una síntesis y caracterización de dicha pasta solar a partir de TiO₂ con puntos cuánticos SnS obtenidos por rutas pseudo SILAR.

2.8 Objetivos específicos

- Obtener los puntos cuánticos de SnS mediante el método pseudo SILAR sin el uso de temperatura durante la síntesis e incorporarlos en la red cristalina del material fotocatalítico de TiO₂ por separado y depositar la pintura o pasta solar en sustratos de vidrio por la técnica de doctor Blade y serigrafía.
- Caracterizar el polvo de TiO₂ con QD SnS obtenido mediante Difracción de Rayos X de polvos, medir el tamaño de partícula usando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), determinar la morfología usando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y evaluar la energía de banda prohibida (E_g), usando espectroscopía UV-Vis.

- Caracterizar de los parámetros eléctricos de las celdas solares a partir de un simulador solar mediante la medición de la curva I-V, obteniendo parámetros como: Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), Factor de forma (FF) y Eficiencia (η).

2.9 Metas

2.9.1 Metas científicas

- Llegar a las condiciones de síntesis adecuadas para obtener pasta solar con los materiales de estudio por método pseudo SILAR e incorporar la pasta solar obtenida dentro de una estructura QDSSC.
- Demostrar la posibilidad de sintetizar pasta solar eficiente a través de metodologías sustentables con el mínimo impacto ambiental.

2.9.2 Metas académicas

- Generar conocimiento nuevo en el área de generación de energía limpia.
- Obtener el título de Maestra en ciencias con orientación en procesos sustentables.
- Participar en un congreso internacional y difundir los resultados obtenidos en al menos una revista indexada.
- Realizar una estancia de investigación.

CAPÍTULO 3: Materiales, métodos y técnicas de caracterización

Este capítulo trata los detalles del depósito de las pastas solares de TiO_2 y QD de SnS, desarrolladas por medio de la técnica pseudo SILAR, así como de los componentes de las celdas solares y la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las mismas.

3.1 Reactivos químicos QD de SnS en TiO_2

Los reactivos químicos empleados para la preparación de polvo de QD de SnS en TiO_2 fueron: SnCl_2 (cloruro de estaño 99.99%, Aldrich), $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sulfuro de sodio nonahidrato, 99.99%, Aldrich), TiO_2 fase anatasa (dióxido de titanio, 99.8%, Aldrich).

3.2 Preparación de QD de SnS en TiO_2

En esta sección, se describen los reactivos utilizados y la metodología de la preparación de la pasta por método pseudo SILAR. El siguiente método fue inspirado en el método SILAR usado por Miyauchi, *et al* [101] para películas delgadas, adaptándolo a la técnica pseudo SILAR para usarlo en TiO_2 polvo y no en sustratos de vidrio. A diferencia del método de Miyauchi, la preparación de puntos cuánticos se hizo a temperatura ambiente, con las soluciones de SnCl_2 y $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, y se redujo la cantidad de ciclos para evitar aglomeraciones del material.

El procedimiento que se usó en esta tesis fue el siguiente, ver Fig. 18 que ilustra la representación del procedimiento:

1. El polvo de TiO_2 se sumergió en una solución de SnCl_2 y agua destilada. Ver Tabla 7 para las diferentes variables de concentraciones de SnCl_2 y agua destilada.
2. Se realizó un ciclo de centrifugado para separar el TiO_2 del residuo líquido. El residuo líquido obtenido en cada ciclo de centrifugado es considerado como residuo peligroso.
3. El TiO_2 se sumergió en $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con agua destilada 0.738 M para posteriormente realizar un sonicado de 1-2 minutos y repetir el paso 2.

4. Se utilizó agua desionizada para lavar la solución anterior y evitar la formación de sales en los ciclos posteriores. Al igual que en el paso 2, el residuo del paso 4 también es considerado como residuo peligroso.
5. El ciclo se repitió 7 veces a temperatura ambiente.
6. Después del último centrifugado, se secó en el horno a 50°C por una hora para obtener polvo de QD de SnS en TiO₂.

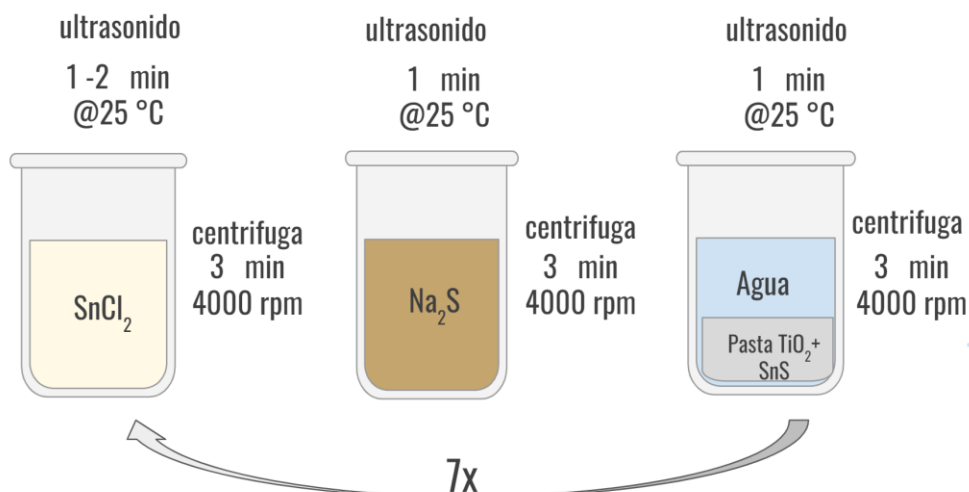


Fig. 18 Procedimiento pseudo SILAR para la formación de polvo de QD SnS en TiO₂.

Las concentraciones de los reactivos fueron las siguientes, ver la Tabla 7:

Tabla 7. Concentraciones de los reactivos para la formación de polvo de QD SnS en TiO₂.

Muestras	SnCl ₂	Na ₂ S·9H ₂ O	TiO ₂
S1	0.03 M	0.738 M	10 g
S2	0.3 M	0.738 M	10 g
S3	0.15 M	0.738 M	10 g

La muestra S1 es la que menor tiene concentración de SnCl₂, S3 tiene mediana concentración y S2 mayor concentración de cloruro de estaño.

3.3 Sustratos

El depósito de la pasta solar se realizó sobre sustratos de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor de marca Corning con resistencia de 13 ohm/sq, cuyas dimensiones son 2.5 cm x 2.5 cm x 0.1 cm, que fueron sometidos previamente a un proceso de limpieza antes de aplicar la pintura, el cual consistió lavar con detergente y enjuagar con suficiente agua y, posteriormente, con agua destilada.

3.4 Reactivos químicos de la pasta solar

Los reactivos químicos empleados para la pasta solar: QD SnS en TiO₂ obtenidos usando el procedimiento descrito en la sección 3.2, C₂₃H₂₄N₆O₄ (etilcelulosa, 48.0-49.5 %, Aldrich) C₁₀H₁₈O (terpineol, 90 %, Aldrich), C₂H₆O (etanol).

3.5 Preparación de pasta solar y aplicación al sustrato

Se mezclaron 0.2 g de polvo TiO₂ sensibilizado con QD SnS con alrededor de 3 - 4 ml de etanol y la solución se dejó en agitación por unos minutos temperatura ambiente. A esta mezcla se le agregaron 1.5 g de terpineol y se agitó por unos minutos más. Posteriormente, se mezclaron 0.1 g etilcelulosa y 3 - 4 ml de etanol, manteniéndose en agitación media al menos hora. A la mezcla de TiO₂ sensibilizado con QD SnS, etanol y terpineol y la solución de etilcelulosa y etanol se combinaron y se dejaron en agitación media hora. Se obtuvo una mezcla densa color café, que se pudo aplicar por serigrafía, 7 capas en una malla de 90 hilos (mesh 90, de tamaño 30 x 40 cm y rasero de hule), y técnica de doctor Blade, 1 capa, con secado a 70°C entre capas.

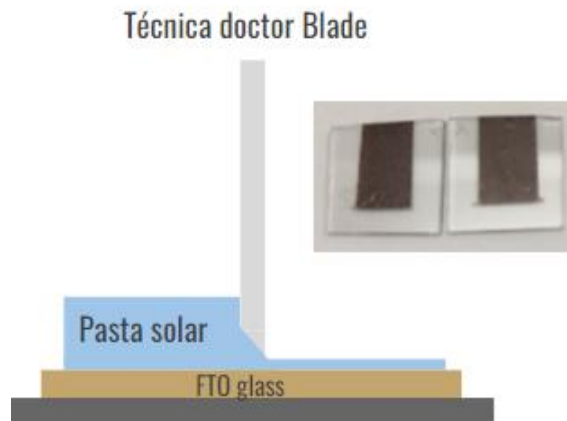


Fig. 19 Aplicación de pasta solar de TiO_2 con QD SnS por método de doctor Blade a un sustrato FTO.



Fig. 20 Aplicación de pasta solar TiO_2 con QD SnS por método de serigrafía a un sustrato FTO en una malla de 90 hilos.

Algunas de las muestras recibieron tratamiento térmico (posteriormente en tablas va a ser indicado con TT) a 300°C en una mufla para que los componentes orgánicos (solventes, dispersantes) usados para darle consistencia a la pasta no comprometan la eficiencia de la celda solar.

Las variaciones de la pasta fueron las siguientes:

Durante la preparación de la pasta, los 3.5 ml de etanol se remplazaron con residuo del mismo procedimiento pseudo-SILAR (residuo del lavado con agua, última etapa de cada

ciclo). Se mezclaron 0.1 g etilcelulosa con 3.5 ml de residuo coloidal con contenido QD SnS y 0.2 g de polvo TiO₂ sensibilizado con QD SnS con 3.5 ml de residuo coloidal.

Tabla 8. Concentraciones de las pastas de QD SnS en TiO₂.

Muestra con aditivos de la pasta	Método de depósito	Nombre de la muestra
TiO ₂ +SnS	Blade	S1BY
TiO ₂ +SnS con TT	Blade	S1BY-TT
TiO ₂ +SnS	p-SILAR	S1SY
TiO ₂ +SnS con TT	p-SILAR	S1SY-TT
TiO ₂ +SnS+ ZnO	Blade	S2BY
TiO ₂ +SnS con TT + ZnO	Blade	S2BY-TT
TiO ₂ +SnS+ ZnO	p-SILAR	S2SY
TiO ₂ +SnS con TT + ZnO	p-SILAR	S2SY-TT
TiO ₂ +SnS + residuo coloidal	Blade	S3BY
TiO ₂ +SnS+ residuo coloidal con TT	Blade	S3BY-TT
TiO ₂ +SnS + residuo coloidal	p-SILAR	S3SY
TiO ₂ +SnS+ residuo coloidal con TT	p-SILAR	S3SY-TT
TiO ₂ control	Blade	S6BY
TiO ₂ control	Blade	S6BY-TT
TiO ₂ control	p-SILAR	S6SY
TiO ₂ control	p-SILAR	S6SY-TT

Se prepararon sustratos con pasta de TiO₂ control por métodos doctor Blade y p-SILAR, con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico. Las mismas variables (método Blade o p-SILAR) y temperatura (temperatura ambiente o tratamiento térmico) se aplicaron para muestras de pasta de TiO₂ y QD de SnS, TiO₂ y QD de SnS con ZnS, TiO₂ y QD de SnS con residuo coloidal de QD (reciclado de ciclos de lavado).

Indicaciones adicionales para las muestras TiO₂ y QD de SnS con ZnS:

Después de preparar la pasta y depositarla en el sustrato como se describe al inicio de esta sección, se agregó una película delgada de ZnS. Este se preparó con el método SILAR, usando una solución de 0.1 M de acetato de zinc di hidratado (Zn) y 0.1 M de Na₂S en agua destilada. Se sumergió el sustrato en cada solución por 1 minuto, con 1 minuto de reposo entre capas. Se hicieron 2 ciclos con este procedimiento.

3.6 Disposición de residuos generados

Los residuos se dispondrán de acuerdo con las normas, en los contenedores asignados en los laboratorios de la FCQ, UANL.

Tabla 9. Disposición de residuos

Residuo	Contenedor
Sulfuro de sodio	E
Cloruro de estaño	E
Enjuagues con estaño	E
Polvo sulfuro de estaño	B
Terpineol	C
Etilenglicol	C
Etilcelulosa	C
Pasta de TiO ₂	B
Vidrio impregnado con pasta	Contenedor rojo
Guantes	Contenedor verde

Donde:

Colector A: Soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases

Colector B: Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.

Colector C: Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados

Colector E: Muy tóxico, cancerígeno e inorgánico.

Contenedor rojo: Correspondiente a vidrios impregnados.

Contenedor verde: Basura industrial.

3.7 Configuración de celda solar

El prototipo de la celda se configuró de la siguiente manera:

El fotoánodo estaba compuesto con vidrio FTO con la pasta de TiO_2 y QD SnS. El área del ánodo fue de 0.2826 cm^2 (un círculo de 6 mm de diámetro). Como electrolito se usó de yoduro/triyoduro y un contraelectrodo de Pt.

Se probaron 3 diferentes tipos de electrolito, sin embargo, los electrolitos 1 y 2 mostraron degradar la pintura solar del fotoánodo:

1. Electrolito de polisulfuro (fabricado con 1 M de S, 1M Na_2S).
2. Electrolito de solución acuosa de 0.24 M Na_2S y 0.34 M Na_2SO_3 .
3. Electrolito de yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-).

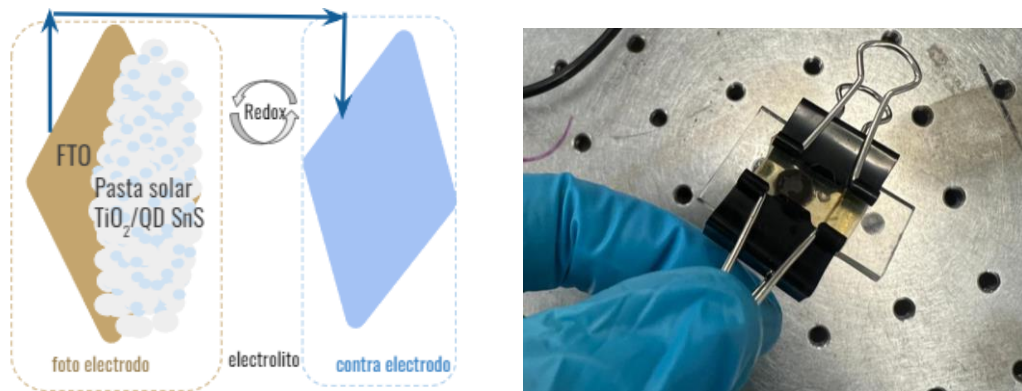


Fig. 21 Configuración de la celda solar para la prueba de intensidad de corriente frente al voltaje (I-V).

3.8 Caracterización de las propiedades de los materiales y el dispositivo fotovoltaico

3.8.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se usó un microscopio de Transmisión de bajos voltajes (40-120 KV) con alto contraste y alta resolución TEM JEOL 2200 FS con corrector de aberración esférica a voltaje de 200 keV en modo HRSTEM, para ver la morfología, el patrón de difracción y el análisis elemental de las muestras de los QD SnS sobre el TiO_2 .

3.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se hicieron imágenes de la morfología-topografía del polvo de TiO_2 y análisis químico elemental usando JEOL 6010 Plus, con una magnificación de hasta 10,000 veces, con un voltaje de aceleración de 15 kV, modo de imagen electrones retrodispersados (dado a que se hizo un análisis de composición y topografía) para la prueba control de TiO_2 fase anatasa, para posteriormente hacer un una comparación morfológica-composición química con el TEM con las muestras con puntos cuánticos. Así mismo, con ayuda de este equipo se realizó un EDS para conocer la composición química de la muestra.

3.8.3 Fluorescencia

Los QD tienen propiedades fluorescentes únicas según su tamaño. Cuando son excitados por la radiación ultravioleta: los QD más pequeños emiten luz en el extremo azul del espectro y los más grandes emiten luz en el extremo rojo. La concentración de QD en una solución puede ser difícil de determinar debido a su tamaño, sin embargo, la fluorescencia de los QD les permite ser detectados por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) [102].

Se realizó un análisis de Fluorescencia Estado Líquido usando el equipo LS 45 Fluorescence Spectrometer, de 200-600 nm de longitud de onda y se midió la intensidad de emisión.

3.8.4 Espectroscopía ultravioleta visible

Se hizo una caracterización UV-visible con el objetivo de identificar el band gap de cada una de las muestras. La espectroscopia UV-Vis analiza el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible que puede absorber, transmitir o reflejar una muestra en función de la cantidad de sustancia.

La caracterización óptica de las películas se llevó a cabo mediante medidas reflectancia en un espectrofotómetro Evolution 220 Thermo. Las mediciones se hicieron en un rango de longitudes de onda entre 200 y 800 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como referencia al aire.

3.8.5 Caracterización optoelectrónica de las celdas solares por la medición de la curva característica I-V

Las celdas solares desarrolladas durante este proyecto de investigación fueron caracterizadas mediante curvas de intensidad de corriente frente al voltaje (I-V).

De las curvas I-V se pueden obtener parámetros característicos que definen el funcionamiento de una celda solar, y estos son: la corriente de cortocircuito (J_{sc}), voltaje a circuito abierto (V_{oc}), el factor de forma (FF) y la eficiencia de conversión (η), estos parámetros están descritos la sección 2.3 de este trabajo.

Para las curvas I-V, se utilizó un simulador solar Oriel (modelo 96000) a 100 mW/cm^2 (obscuridad e iluminación) utilizando la fuente de voltaje Keithley (modelo 6487), variando el voltaje aplicado desde -0.3 hasta 0.8 V y pasos de 20 mV para la caracterización potenciodinámica. La sección activa de la celda en el fotoánodo fue de 0.2826 cm^2 . Se utilizó un simulador solar con filtro AM 1.5 G con área de iluminación de $15 \times 15 \text{ cm}^2$ (Sun 3000 Class AAA, Abet Technologies).

CAPÍTULO 4: Resultados

4.1 Polvo de QD SnS y TiO₂

La Fig. 22 (a) muestra una imagen típica de SEM de la morfología de polvo TiO₂ fase anatasa (muestra control), el mismo que posteriormente se usó para ser sensibilizado por QD de SnS. De la misma imagen SEM se realizó una espectroscopía EDS, Fig. 21 (b), la cual mostro la presencia de titanio y oxígeno. La técnica y equipo utilizado se describe en la sección 3.7.2. La homogeneidad del material indica que no se presenta contaminación alguna en el polvo de TiO₂ lo cual es viable para la sensibilización con QD.

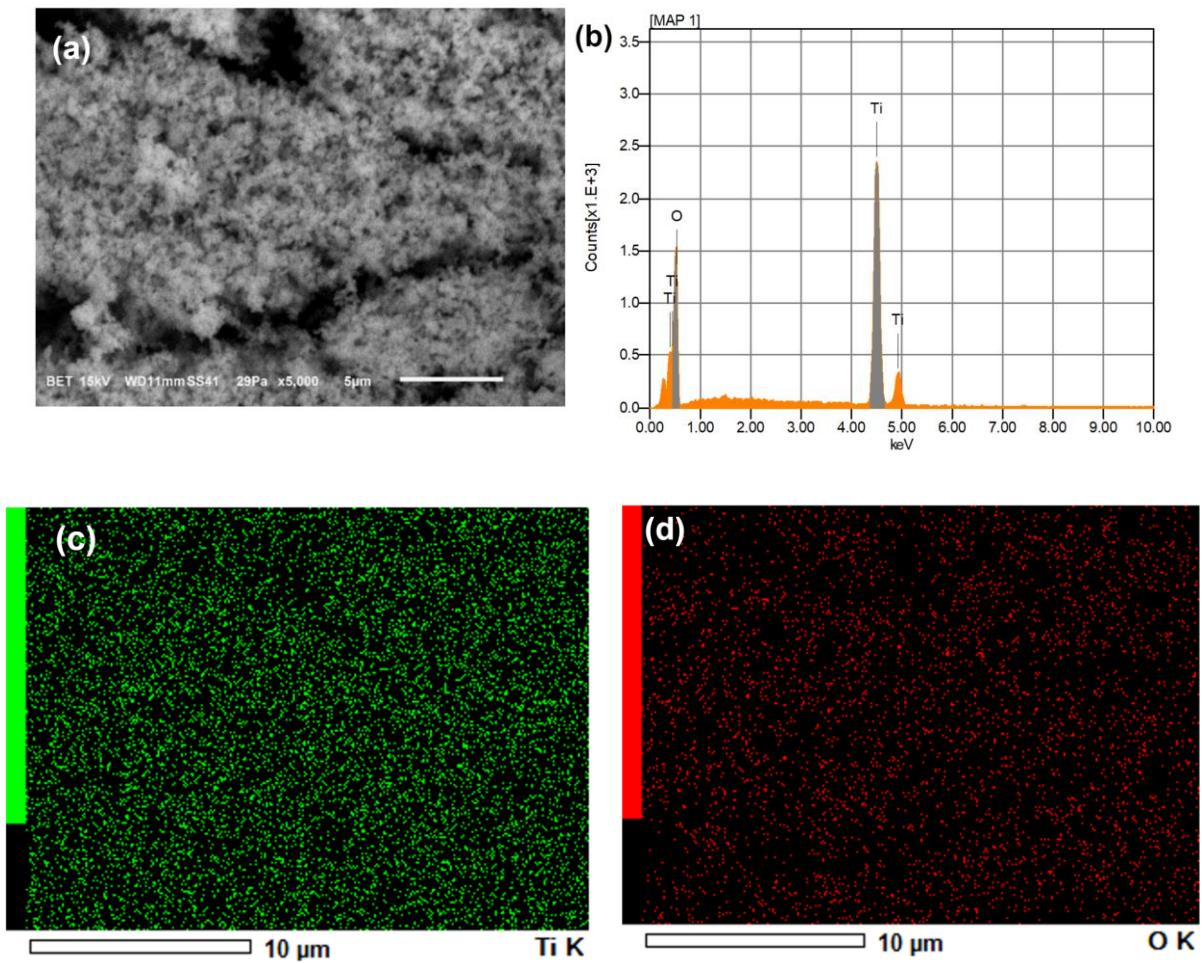


Fig. 22 TiO₂ fase anatasa control (a) morfología SEM (b) SEM-EDS (c) titanio en la imagen Fig.22(a), (d) oxígeno en la imagen Fig.21(a).

Debido a la resolución del SEM y al tamaño de la escala, los puntos cuánticos solo se pueden ver de manera efectiva mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Fig. 23 se puede observar las muestras S1, S2 y S3 (previamente descritas en la sección 3.2 de este trabajo) de TiO₂ sensibilizado con QD SnS mediante la técnica pseudo SILAR. La técnica y equipo utilizado se describe en la sección 3.7.1.

Se observa que las muestras S1, S2 y S3 tienen granos de TiO₂ con presencia de QDs, sin embargo, en la Fig.23(c) se aprecian mejor los puntos cuánticos.

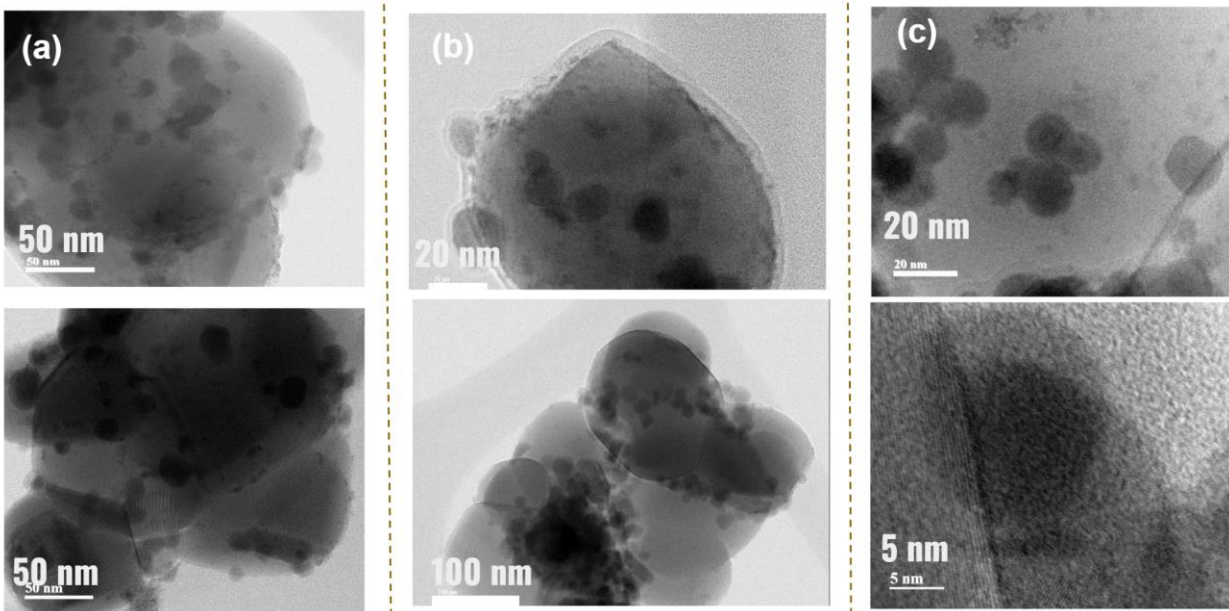


Fig. 23 TEM de muestras S1, S2, S3 de TiO₂ sensibilizado con QD SnS (*nota: hay 6 imágenes, 2 en la sección (a), (b) y (c), cada sección separa las muestras S1, S2 y S3 respectivamente*).

Usando el software ImageJ, se pudo calcular el tamaño de las nanopartículas que sensibilizan el TiO₂. Se encontraron puntos cuánticos de 2-10 nm SnS y nanopartículas esféricas de 10-20 nm de SnS. El tamaño promedio de las muestras S1, S2 y S3 partículas fue de 9.76 nm. Un ejemplo de tamaños se puede observar en la Fig. 24 y la distribución de tamaños de partícula de S1, S2 y S3 se pueden observar en la Fig. 25 con un promedio 11.01 ± 3.16 nm, 9.47 ± 4.45 y 8.8 ± 5.5 nm, respectivamente.

La composición elemental del polvo de TiO₂ sensibilizado con QD SnS se puede apreciar en la Fig. 26, donde se demuestra la presencia de Ti, O, Sn y S de uno de los puntos

cuánticos para la muestra S3, lo que demuestra la presencia de TiO_2 con QD y nanopartículas de SnS utilizando TEM-EDS.

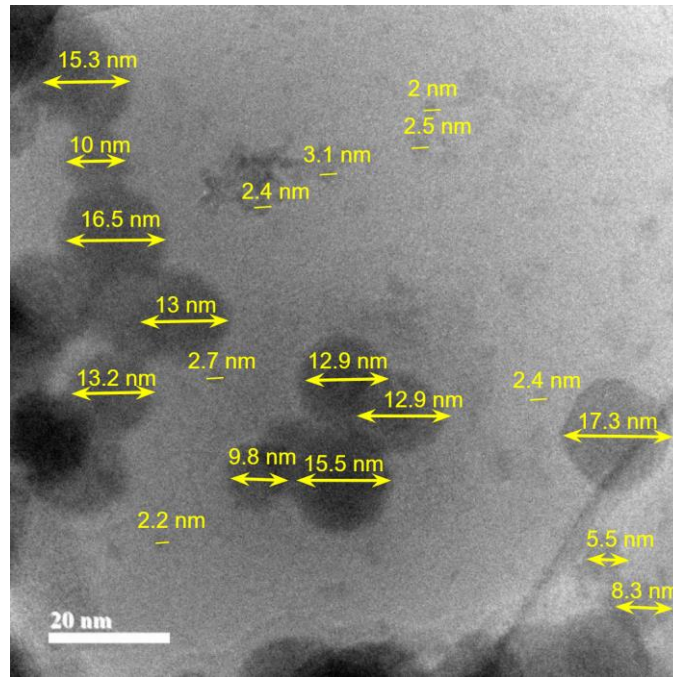


Fig. 24 Algunos tamaños de partícula de la muestra S3 a una escala de 20 nm.

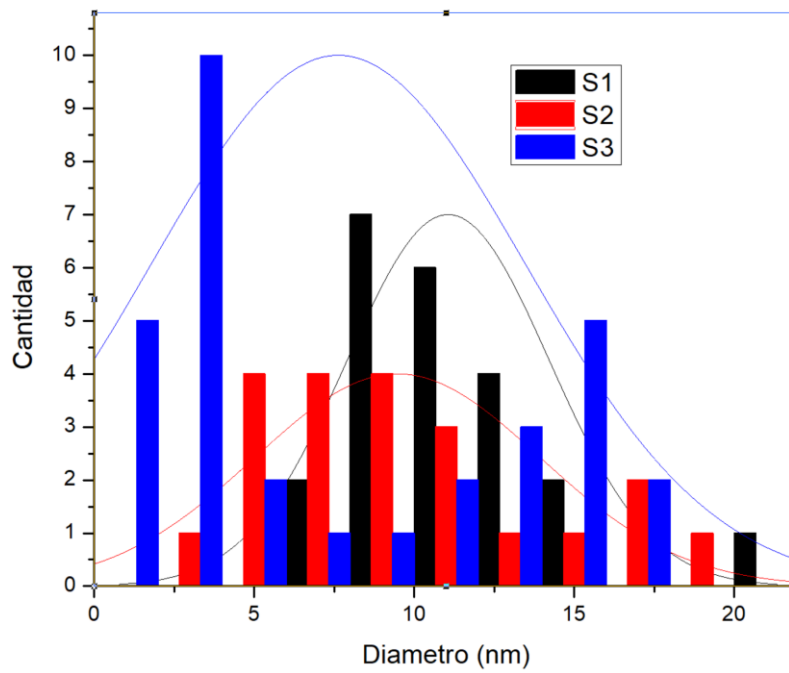


Fig. 25 Distribución de tamaños de muestras S1, S2 y S3.

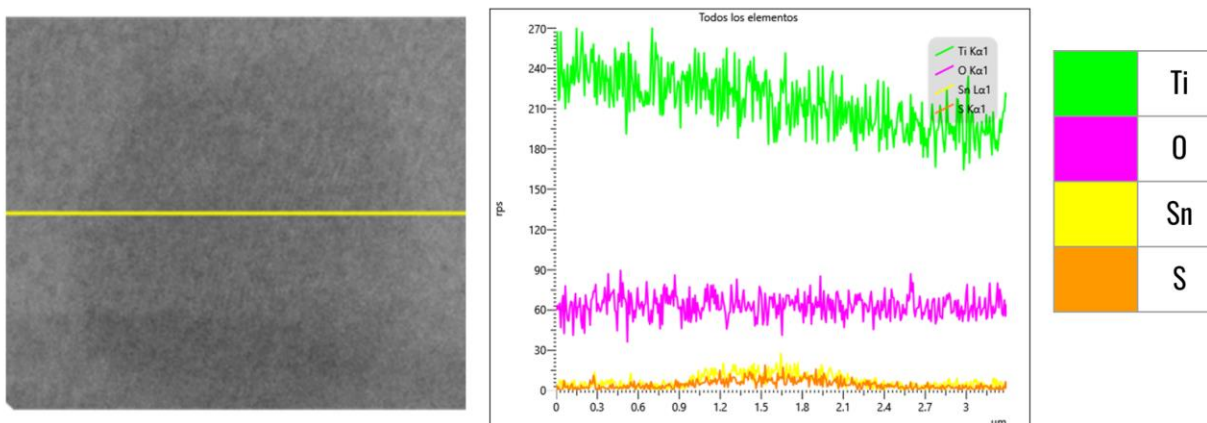


Fig. 26 TEM-EDS para muestra S3.

De la misma forma, se pudo observar la presencia de una capa de carbono en las muestras S2 y S3, Fig. 27, la cual se pudo comprobar por mapeo de rayos X mediante espectroscopía de energía dispersiva la presencia de carbono, Fig. 27 y obtener su tamaño promedio de 5.2 nm. La capa de carbono no se estudió a profundidad por no estar entre los objetivos de esta tesis, sin embargo, se menciona una posible forma de reducción fotocatalítica de CO₂ (adsorción) que pudiera influir en los resultados de eficiencia de conversión de energía. Para un estudio más a profundidad de la reducción fotocatalítica y más información sobre la capa de carbono, se sugiere realizar una desorción a temperatura programada (DTP – CO₂) para la caracterización de la superficie sólida, diagrama de Nyquist y Mott-Schottky para obtener potencial de bandas de valencia y de conducción (E vs NHE), entre otras técnicas de caracterización.

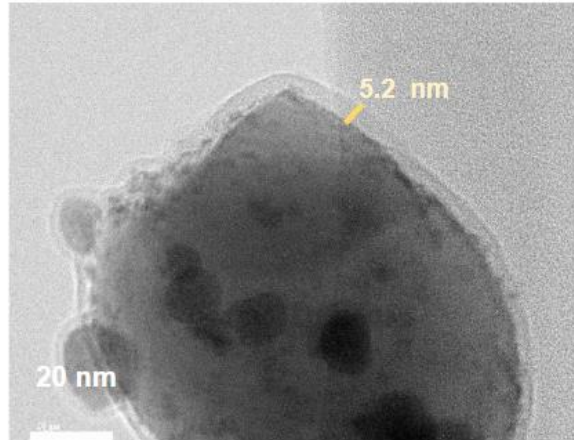


Fig. 27 Capa de carbono observada en muestra S2 de TEM.

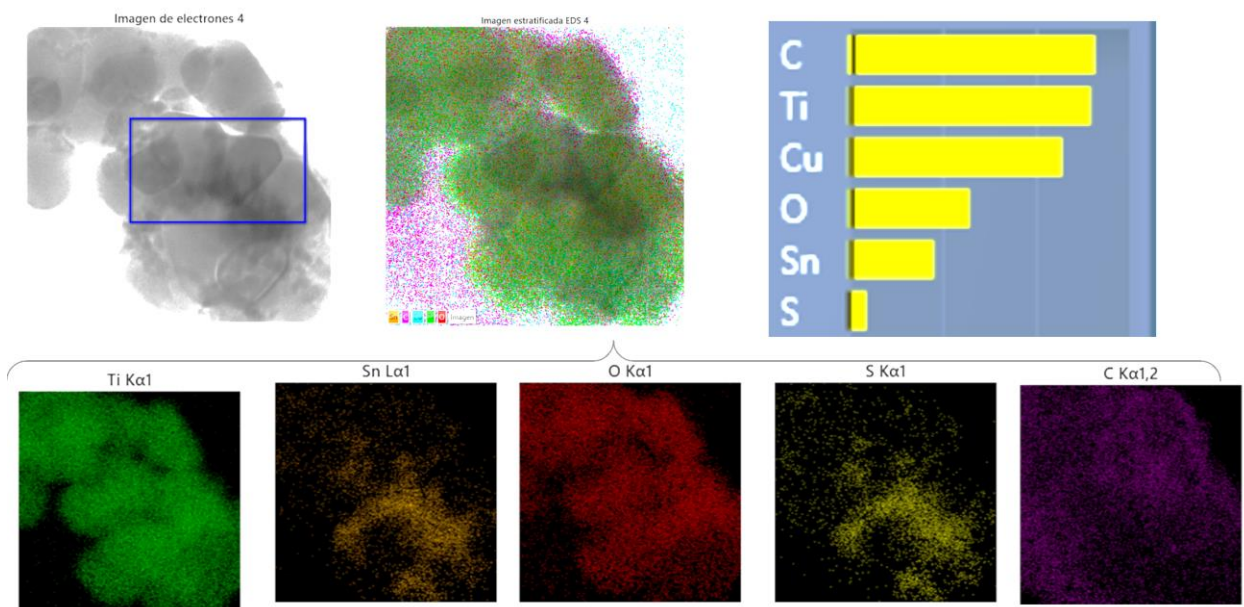


Fig. 28 TEM-EDS de muestra S3, que indica la presencia de Ti, O, Sn, S, Cu (rejilla) y C.

Así mismo, se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) en las muestras S1, S2, S3 y la muestra control de TiO_2 , sin embargo, debido a la baja cantidad de puntos cuánticos de SnS, no se pudo apreciar la presencia de dichas nanopartículas y sus picos característicos, pues la sensibilidad del equipo de DRX no tiene la sensibilidad de detectar materiales en cantidades $<5\%$.

En la Fig. 29 se puede apreciar el DRX de las muestras y la comparativa referencial con la ficha 1-084-1285 de TiO_2 de fase anatasa. En el pico principal, plano (101), aparece ligeramente desfasado para las muestras con mayor contenido de SnS (muestra S2 y S3), siendo el pico S2 el que presenta mayor desfasado, lo que pudiera explicarse por tener mayor concentración de reactivos para la formación de QD de SnS.

Para poder obtener la estructura cristalina de los puntos cuánticos de SnS, se midieron las distancias atómicas de las muestras de S1, S2 y S3 en imágenes TEM, las que mostraron la presencia de planos (111) y (101) (distancias interatómicas medidas con software ImageJ), correspondiendo a picos de SnS ortorrómbico de referencia [103], ver Fig. 30.

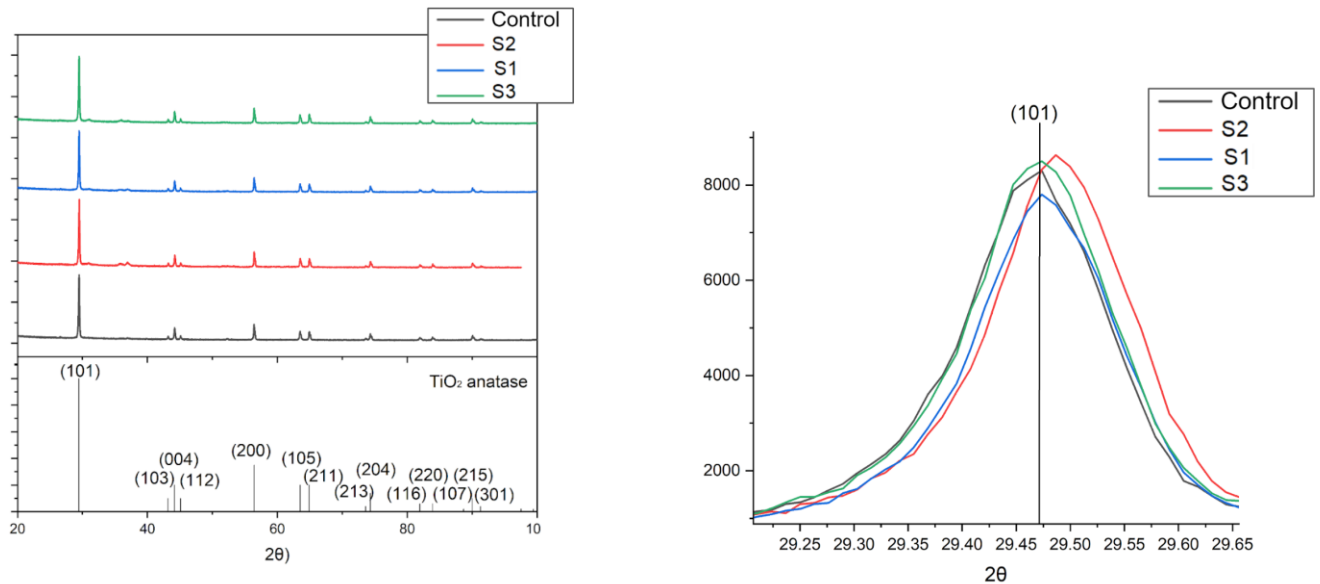


Fig. 29 DRX de muestras S1, S2 y S3 y comparativa con referencia de TiO_2 anatasa ficha 01-084-1285).

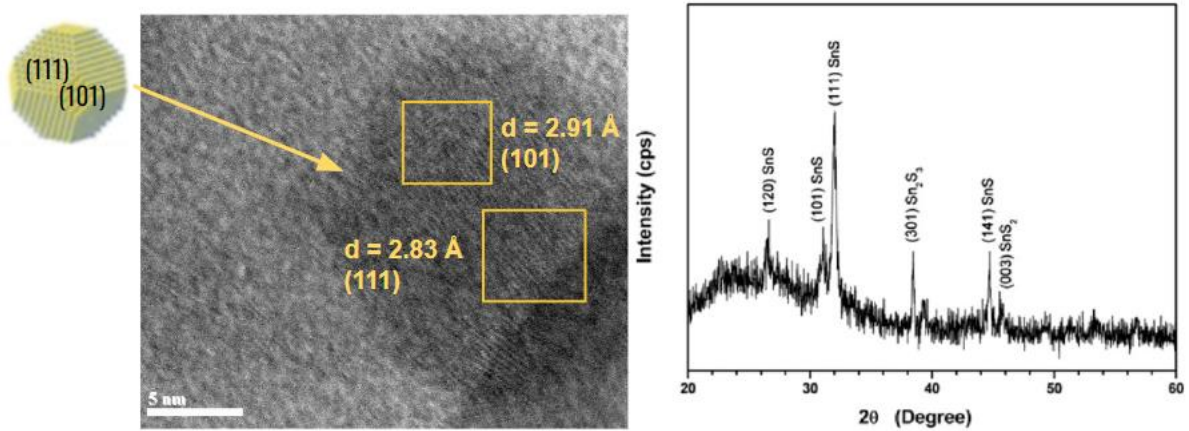


Fig. 30 Distancias atómicas de muestra de QD SnS a partir de TEM (muestra 3). Las distancias corresponden a picos de SnS nanoestructurado de referencia [103].

El E_g o la energía de la banda prohibida, es la cantidad de energía igual o mayor necesaria para un material para que, a partir de la radiación incidente, genere una transición electrónica (se liberen electrones) de la banda de valencia a la banda de conducción.

Se realizó una caracterización UV-Vis para identificar la banda prohibida (E_g) de las muestras. Para esto se realizó una espectroscopía de UV-Vis de reflectancia difusa, Fig. 31. La relación entre la banda prohibida de un semiconductor E_g y el coeficiente de absorción óptica α tiene una forma de función Tauc, como dada por la ecuación (10) [104]:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_{gap}) \quad (10)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de las ondas electromagnéticas, α es el coeficiente de absorción óptica y A es una constante. El exponente $n=0.5$ es para transiciones directas y $n=2$ para transiciones indirectas. Para encontrar la banda prohibida, el espectro de reflectancia difusa se convirtió en una función de Kubelka-Munk, dada por la ecuación (11):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (11)$$

Donde R_∞ es la reflectancia difusa y $F(R_\infty)$ es proporcional al coeficiente α .

En esta situación, la ecuación (9) toma la forma de la ecuación (12):

$$(h\nu F(R_\infty))^{1/n} = A(h\nu - E_{gap}) \quad (12)$$

Usando la función Kubelka-Munk para transiciones indirectas, se obtuvo que la muestra control tuvo un E_g de 3.2 eV, y para las muestras S1, S2 y S3 se obtuvieron 2.99 eV, 2.74 eV y 2.95 eV, mostrados en la Tabla 10. A mayor concentración de SnCl_2 (mayor cantidad de nanopartículas de SnS), menor banda prohibida E_g .

Tabla 10. E_g de las muestras TiO_2 control, S1, S2, S3 y su respectiva concentración de SnCl_2 durante la síntesis en el método pseudo SILAR.

Muestras	E_g (eV)	(M) SnCl_2
Control	3.2	NA
S1	2.99	0.03 M
S3	2.95	0.3 M
S2	2.74	0.15 M

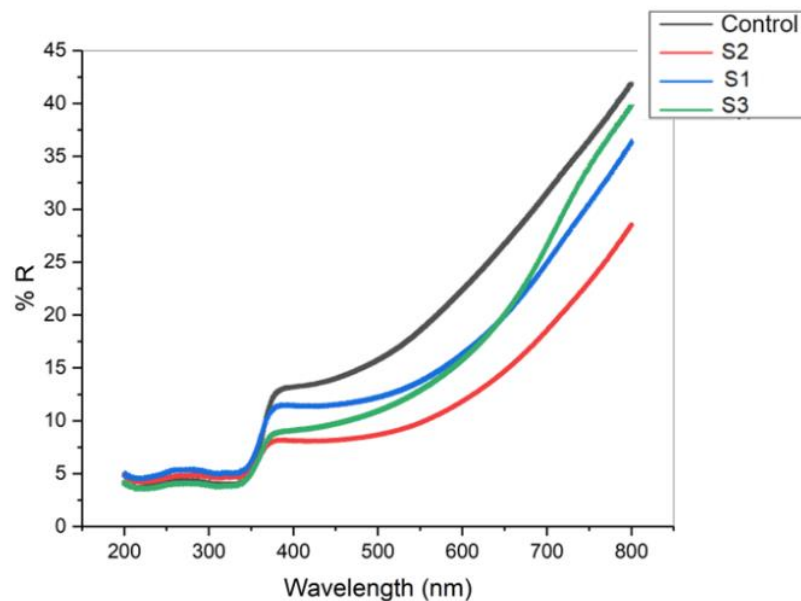


Fig. 31 Espectro de reflectancia difusa de muestras control, S1, S2 y S3.

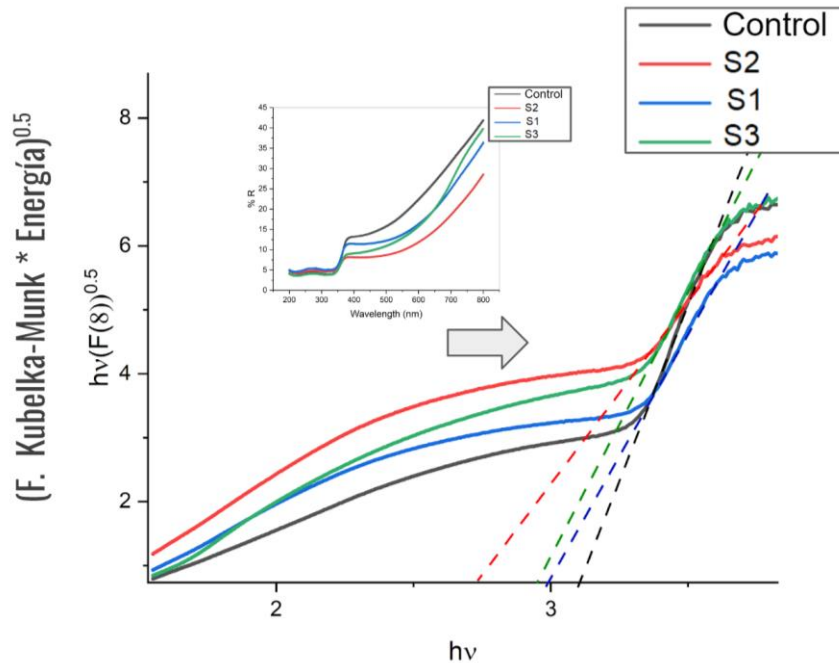


Fig. 32 Gráfica de $h\nu$ y función Kubelka-Munk* $h\nu$ para obtener E_g .

En la Fig.32 se puede apreciar que se obtiene el E_g a partir de la energía en el eje X y la función Kubelka-Munk por energía al medio y tangente al punto de inflexión es el E_g del material, que marca la energía correspondiente a la longitud de onda de la luz de excitación. Dado a que por sí solos los QDs de SnS tienen un E_g de 1.3 eV según la literatura y el TiO_2 fase anatasa tiene 3.2 eV, se encontró una correlación con la disminución de E_g al aumentar la concentración de QD de SnS, que significa que pudiera aumentar la cantidad de fotones que excitan electrones para luego fluir a través del circuito.

Dado a que en el TEM se observaron varios tamaños de QD de SnS, desde 2 nm hasta 20 nm, se decidió realizar una espectroscopía de fluorescencia para estimar el rango de emisión de la fluorescencia, que está correlacionado con el tamaño de QD (a mayor tamaño de partícula, mayor es la longitud de onda y menor es la frecuencia). La forma de la curva de la Fig. 33 indica la fluorescencia en la región UV-A y en una parte de la región visible, presentando una respuesta entre 360 nm – 540 nm. La presencia de varios picos de fluorescencia a diferentes longitudes de onda para las muestras S1 y S2 sugiere que existen varios tamaños de partícula, como anteriormente se comprueba en la Fig.

25. La muestra control no presentó el incremento de intensidad de emisión que presentaron las muestras S1 y S2.

Dado a que se observó que el pico más alto de emisión estaba en 380 nm, en un rango de luz UV-A, se hizo una prueba cualitativa con luz UV-A ($\lambda = 395$ nm) para comprobar la fluorescencia de las muestras S1, S2 y S3. Se puede observar una fluorescencia morada en la Fig. 34.

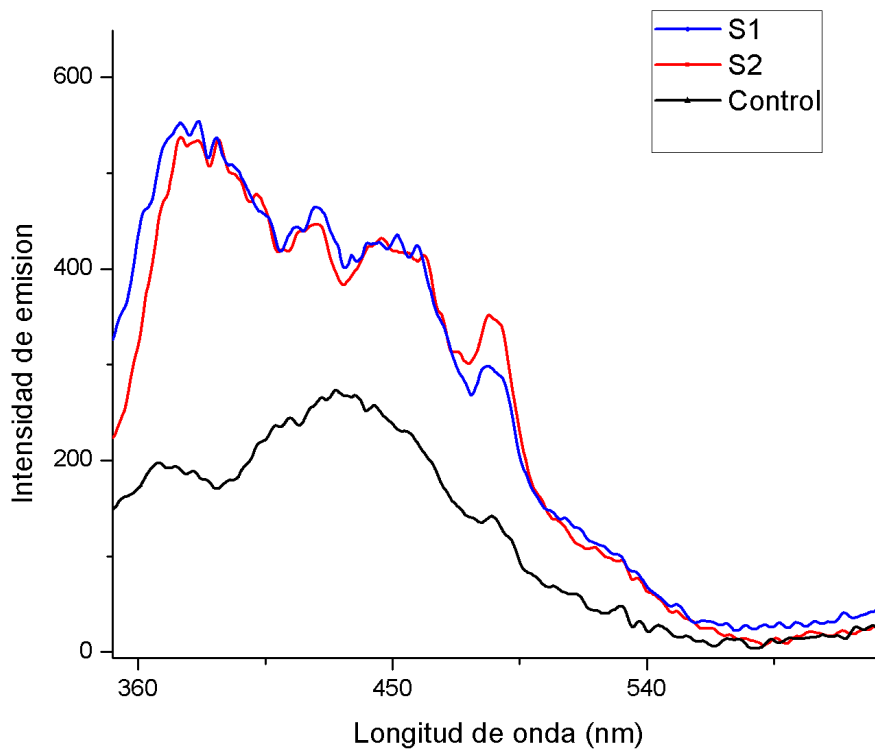


Fig. 33 Espectroscopía de fluorescencia para muestras control, S1 y S2.

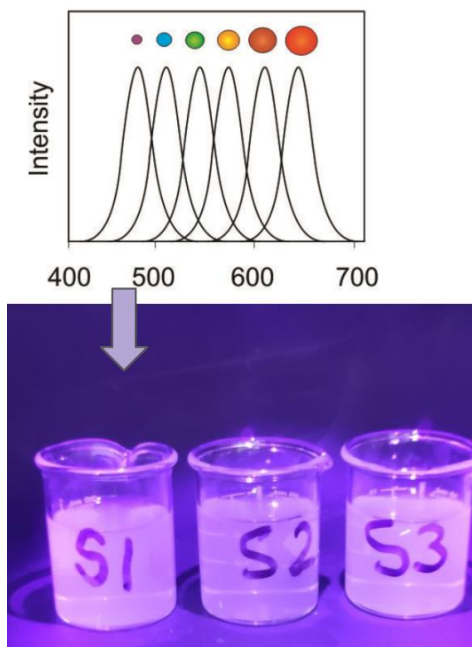


Fig. 34 Fluorescencia de muestras S1, S2, S3 con irradiación UV ($\lambda = 395 \text{ nm}$), imagen de grafica de intensidad tomada de referencia [105].

Es importante mencionar que, al ser los QD de SnS un depósito sobre TiO_2 y no tener enlaces químicos entre los QD y el sustrato, sino una adhesión física con fuerzas Van der Waals [106], una parte de los QD de SnS se queda en la etapa de lavado con agua desionizada del procedimiento pseudo SILAR (ver Fig. 18, etapa 3). En otras palabras, existe cierta cantidad de los QD de SnS en la solución que posteriormente se considera residuo.

Dado a que el residuo de QD de SnS en agua no lograba precipitarse después del centrifugado (se intentó centrifugar a 30 minutos 4000 rpm, sin resultado de precipitación), se formaba una solución coloidal color marrón que además mostraba fluorescencia en presencia de luz ultravioleta (longitud de onda 395 nm), Fig. 34, se discute la posibilidad de tener una pérdida de QD en esta etapa como una desventaja del método.

Esta solución posteriormente se reusó en la sección 4.2 de este trabajo, y se dispuso posteriormente en la sección 3.6 de este trabajo.

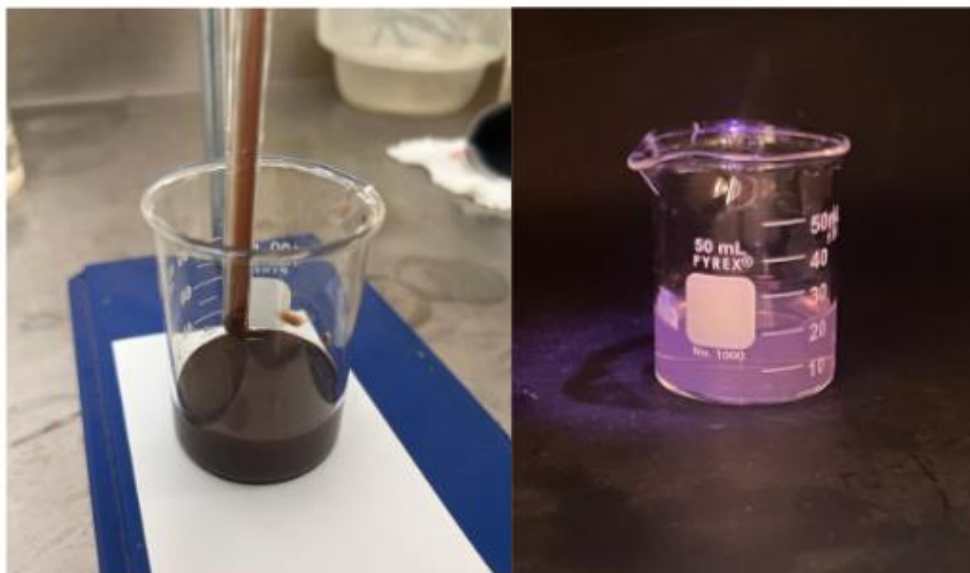
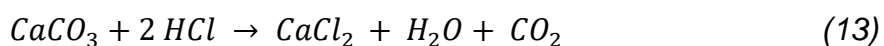


Fig. 35 QD de SnS en agua destilada, solución coloidal como residuo.

Dado a que en el TEM-EDS se logró identificar carbono entre los elementos presentes (aproximadamente la misma cantidad que TiO_2 en masa), se decidió verificar si el material es apto para adsorber CO_2 como aplicación alterna a celdas fotovoltaicas.

Para ello, se utilizó una fibra monomodal SMF-28e (Corning) con un diámetro de $125 \mu\text{m}$ como base para el detector de fibra óptica cónica y se usó un espectrómetro UV-vis de alta resolución para fibra óptica USB 2000+ (Ocean Optics), ver Fig. 35. El detector de fibra óptica cónica se expuso 0, 10, 20 y 30 minutos a dióxido de carbono CO_2 y se registraron cambios en los espectros en función de decibeles relativos a un milliwatt, dBm. Para el dióxido de carbono se hizo reaccionar carbonato de calcio (CaCO_3) con ácido clorhídrico (HCl) y como resultado se obtenía dióxido de carbono (CO_2), cloruro de calcio (CaCl_2) y (H_2O) (13) por una cantidad de tiempo variable y posteriormente, se purgó el dióxido de carbono restante y se analizó la muestra en el espectrómetro.



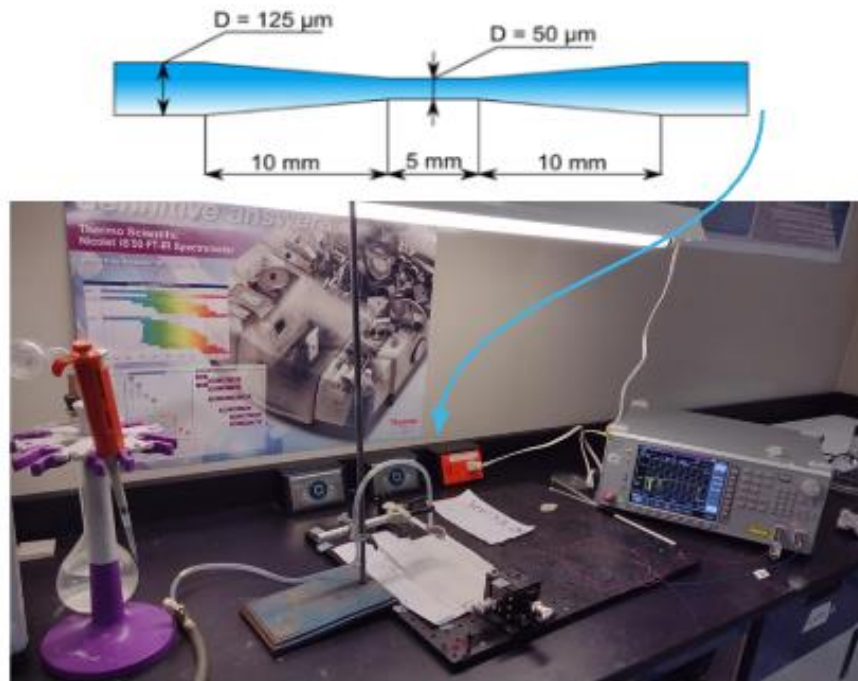


Fig. 36 Equipo de medición de fibra óptica cónica adelgazada en espectrómetro USB 2000+ (Ocean Optics).

Se utilizó una fibra óptica adelgazada para aumentar la interacción de las ondas evanescentes (EW) con eliminación del revestimiento externo. En la Fig. 36 se ilustra un esquema de sensor de fibra óptica sin revestimiento. Los cambios en la propagación de las señales ópticas debido a la variación en el entorno externo facilitan la espectroscopia EW y es una técnica altamente sensible y poderosa para investigar cuantitativa y cualitativamente el entorno presente en las proximidades de la región de detección del sensor [107]. Como característica especial del sensor, tanto el valor de magnitud del cambio de longitud de onda y la forma espectral del dispositivo dependen del material. Cambios en la longitud de onda (desfasamiento) por sensibilidades mayores de 0.1 nm puede indicar respuesta del material a cambios en el ambiente, e indicios de aptitud para ser usado como sensor, de acuerdo con la referencia [108].

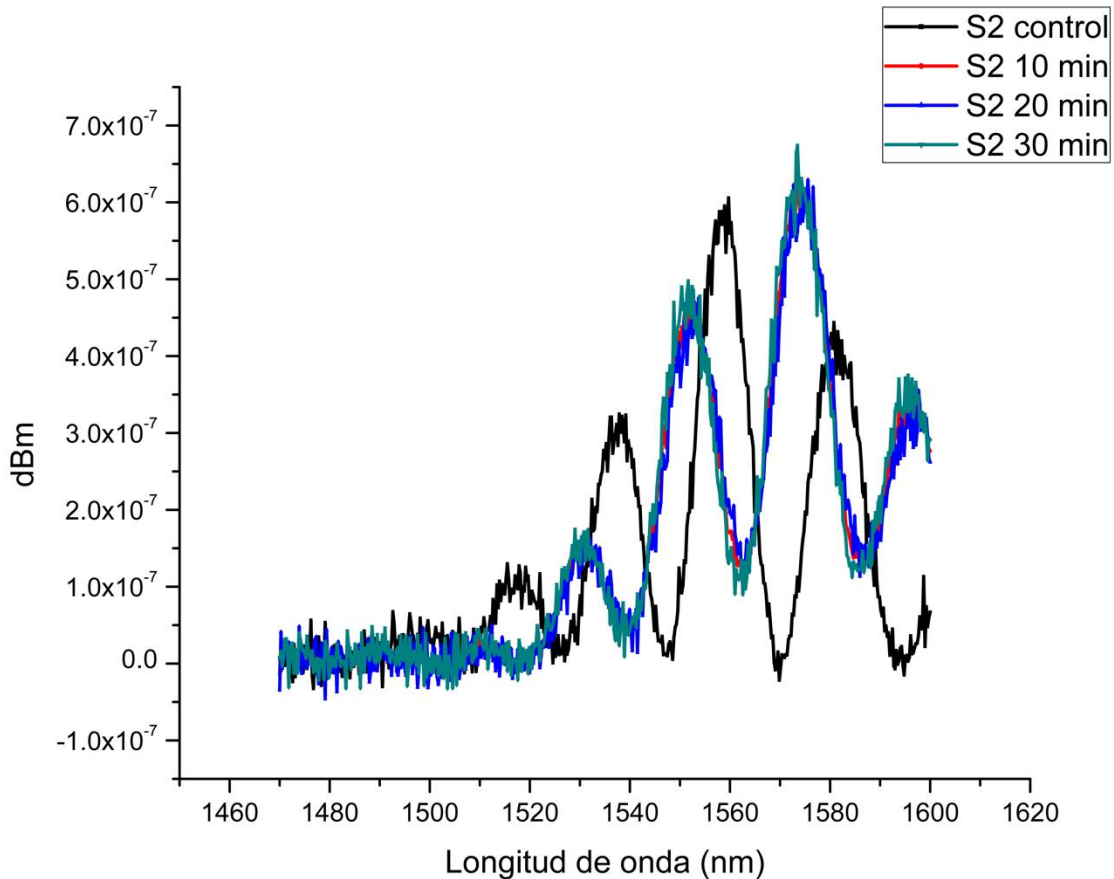


Fig. 37 Espectro de absorbancia de fibra óptica recubierta con muestra S2 a 0, 10, 20 y 30 minutos.

Se puede observar que existe un cambio de desfase entre las longitudes de onda mayor a 15 nm entre las muestras 0, 20 y 30 minutos y la muestra control, lo que significa que el material muestra un comportamiento óptico distinto después de haber estado en contacto directo con dióxido de carbono, lo que lo hace apto para uso como sensor de fibra óptica.

En la Fig. 38 se puede observar espectroscopía de FTIR usando el equipo Nicolet iS10 Thermoscientific para determinar los picos que corresponden a adsorción de dióxido de carbono. Para esto, se trató la muestra seleccionada, S2, de la misma manera que para la prueba de medición de fibra óptica anteriormente, en donde se hizo reaccionar carbonato de calcio (CaCO_3) con ácido clorhídrico (HCl) y como resultado se obtenía dióxido de carbono (CO_2), cloruro de calcio (CaCl_2) y (H_2O), ver ecuación (13), donde

posteriormente se purgaba el CO₂ antes de analizarse en el equipo de FTIR por 1, 2 y 5 minutos. De acuerdo con la literatura, el TiO₂ fase anatasa puede adsorber CO₂ en los planos (101) [109]. Los picos relacionados a adsorbatos de CO₂ se pueden identificar en 667 cm⁻¹ y 2349 cm⁻¹. La vibración de alta frecuencia (2349 cm⁻¹) es el estiramiento y la de baja frecuencia es la flexión (667 cm⁻¹), ya que las deformaciones por flexión siempre requieren menos energía que los estiramientos. Una consideración importante incluye los tiempos de residencia en la atmósfera, pues se puede observar que el pico 2349 cm⁻¹ aparece a partir de estar en exposición de la muestra con al menos 1 minuto de exposición al gas (muestra S2 1 minuto, S2 2 minutos y S2 5 minutos).

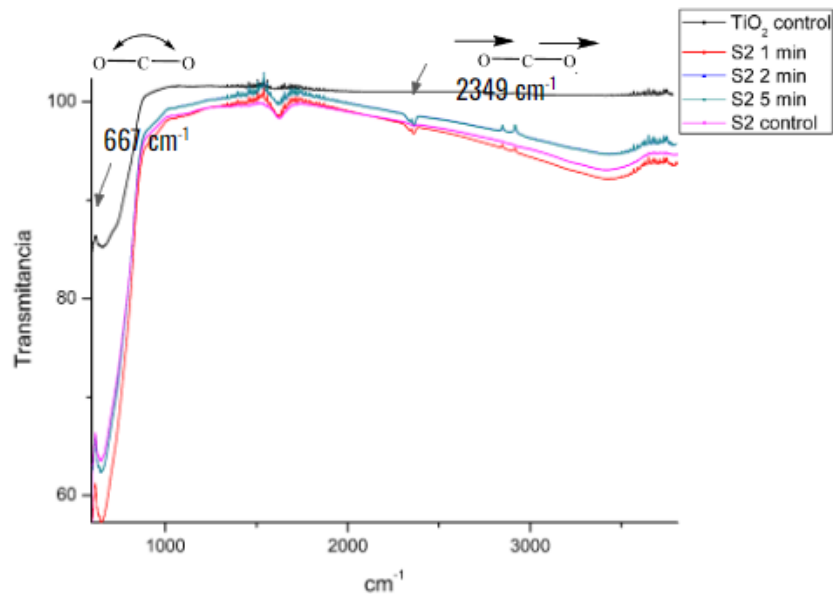


Fig. 38 FTIR de muestra TiO₂ fase anatasa control, S2 control, exposición a 1, 2, y 5 minutos.

4.2 Pasta solar

Después del análisis al polvo de TiO₂ y QD de SnS, y de identificar que de las muestras S1, S2 y S3, la que menor energía de banda prohibida fue la muestra S2, dicha muestra se usó en las siguientes variaciones de la pasta solar.

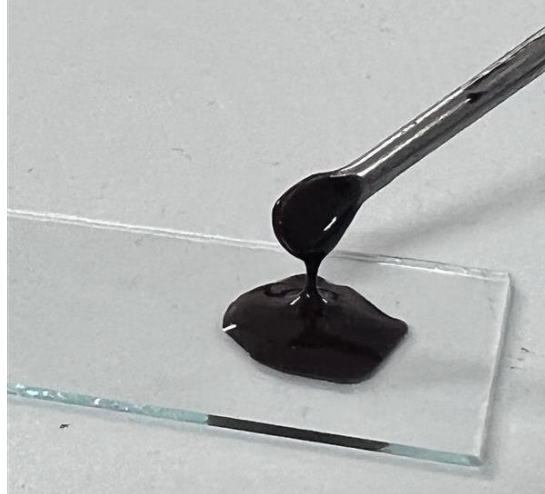


Fig. 39 Pasta solar usando polvo de TiO_2 sensibilizado con QD de SnS de muestra S2, antes de ser aplicada a sustrato de FTO por método Blade.

La pasta solar se preparó con polvo de TiO_2 sensibilizado con QD de SnS de la muestra S2 usando los reactivos descritos en la sección 3.4 de este trabajo, con el método de preparación y aplicación al sustrato descrito en la sección 3.5, y se configuró un prototipo de celda solar (descrito en la sección 3.6). El fotoanodo estaba compuesto con vidrio FTO con la pasta de TiO_2 y QD SnS, con área de 0.2826 cm^2 electrolito se usó de yoduro/triyoduro (Iodolyte HI-30) y un contraelectrodo de Pt. Se puede observar la configuración del simulador de la celda solar en la Fig. 39.

En la Figura 41 se muestra la curva I-V en oscuridad e iluminación de la celda solar con pasta de TiO_2 sensibilizado con QD SnS, p-SILAR, sin tratamiento térmico. A partir de los datos de densidad de corriente y voltaje se calculó la potencia para determinar el punto máximo de potencia de la celda, y, a partir de esto, se obtuvieron los parámetros resultantes del desempeño de la celda, $V_{oc}=192 \text{ mV}$, $J_{sc}=0.0095 \text{ mA/cm}^2$, el FF de 35 % y $\eta=0.64 \%$. Este fue el resultado de eficiencia más alto que se obtuvo, entre los resultados obtenidos en la Tabla 11.

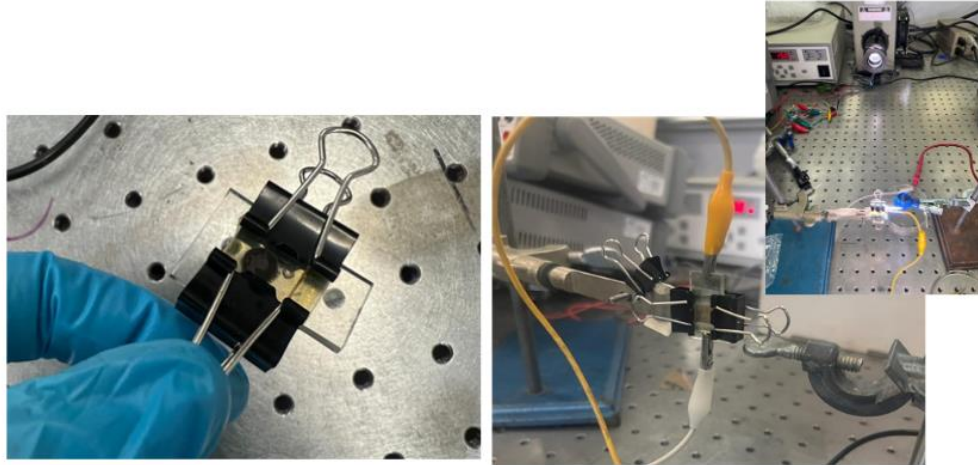


Fig. 40 Configuración de la celda para prueba de conductividad eléctrica I-V.

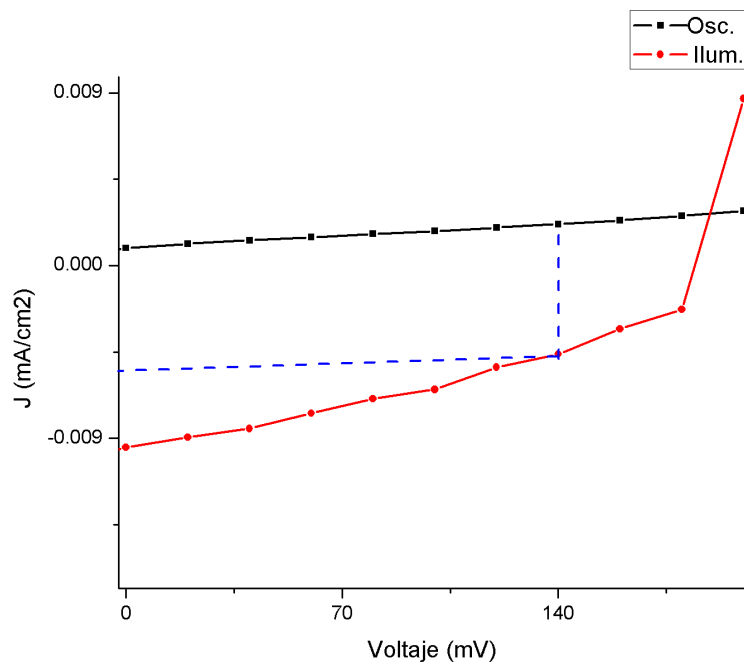


Fig. 41 Curva J-V de la celda con estructura con pasta de TiO_2 sensibilizado con QD SnS, p-SILAR, sin tratamiento térmico.

Tabla 11. Composición y valores de los parámetros de las celdas.

Muestra S2 con aditivos	Método	Muestra	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
TiO ₂ +SnS	Blade	S1BY	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS con TT	Blade	S1BY- TT	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS	Serigrafía	S1SY	192	0.0095	0.353	0.64%
TiO ₂ +SnS con TT	Serigrafía	S1SY- TT	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS+ ZnS	Blade	S2BY	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS con TT + ZnS	Blade	S2BY- TT	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS+ ZnS	Serigrafía	S2SY	183	0.008	0.373	0.55%
TiO ₂ +SnS con TT + ZnS	Serigrafía	S2SY- TT	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS + residuo coloidal	Blade	S3BY	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS+ residuo 67oloidal con TT	Blade	S3BY- TT	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS + residuo coloidal	Serigrafía	S3SY	-	-	-	-
TiO ₂ +SnS+ residuo 67oloidal con TT	Serigrafía	S3SY- TT	-	-	-	-
TiO ₂ control	Blade	S6BY	-	-	-	-
TiO ₂ control con TT	Blade	S6BY- TT	338	0.014	0.025	0.12%
TiO ₂ control	Serigrafía	S6SY	-	-	-	-
TiO ₂ control con TT	Serigrafía	S6SY- TT	-	-	-	-

A partir de la Tabla 11, se puede observar que, a pesar de haber tenido 16 diferentes muestras, únicamente 3 mostraron actividad fotovoltaica. El método serigrafía (7 capas) fue más eficiente que el método de doctor Blade (1 capa). Aun y cuando el espesor fue similar por método de serigrafía y Blade, siendo 13 μm y 12 μm en promedio, respectivamente. Así mismo, se puede apreciar una tendencia de empeorar la eficiencia al hacer un tratamiento térmico de las mismas a 300 °C, que posiblemente pudiera ser a causa de la degradación térmica de los QD. Las mejores eficiencias fueron con el método de aplicación de serigrafía y sin tratamiento térmico, ver Tabla 12.

Tabla 12. Muestras con mejores eficiencias de las celdas solares.

	Método	Temperatura	η (%)
TiO ₂ y QD SnS (muestra S1SY)	serigrafía	25 °C	0.64%
TiO ₂ y QD SnS + ZnS (muestra S2SY)	serigrafía	25 °C	0.55%
TiO ₂ control con tratamiento térmico	serigrafía	25 °C	0.12%

Uno de los defectos más comunes presentados en la mayoría de los fotoánodos fue la superficie irregular de la pasta en el sustrato, incluso usando serigrafía. Se puede observar este defecto en la Fig. 42 (muestra control de pasta de TiO₂), causando que solo una pequeña parte este en contacto con el contraelectrodo de platino (la sección del centro), disminuyendo el área de contacto (cm²) alrededor de la mitad durante la prueba. La mayoría de las muestras presentaron este defecto. Existe la posibilidad de aumentar la eficiencia de la configuración de la celda solucionando este problema, el cual se pudiera solucionar usando como contraelectrodo una capa de spin coating de Pt.

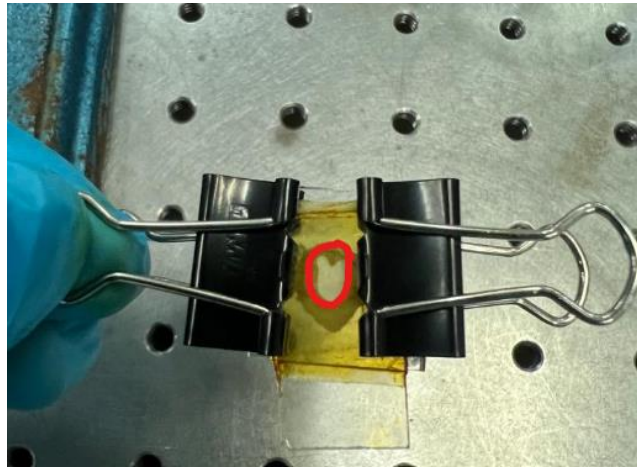


Fig. 42 Defecto de contacto en celda solar.

4.3 Análisis de Ciclo de Vida (ACV)

Se realizó un análisis de ciclo de vida a la pasta de mejor eficiencia (0.64%) TiO₂ y QD SnS (muestra con nombre S1SY en las tablas anteriores). En la Fig. 43 se muestra el

sistema, en donde se consideraron dos productos principales, el polvo SnS en TiO₂ y la pasta solar, así como sus respectivos reactivos, solventes, energía para la síntesis o secado y residuos.

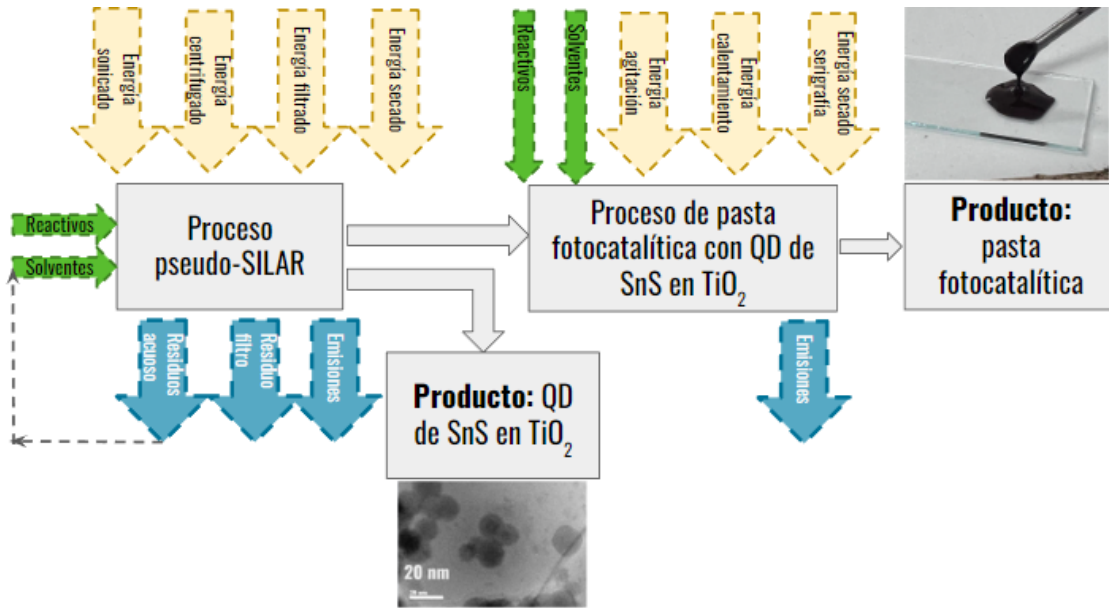


Fig. 43 Sistema para ACV de polvo SnS en TiO₂ y la pasta solar de muestras S2.

Para el proceso pseudo-SILAR, en donde el indicador de cambio climático para los reactivos fue obtenido de EcoInvent 3.6 (TiO₂ = 6.36 kg CO₂e/kg, SnCl₂ = 2.55 kg CO₂e/kg, Na₂S = 2.99 kg CO₂e/kg, agua = 0.001 kg CO₂e/kg, papel filtro = 2.85 kg CO₂e/kg, tratamiento de residuos peligrosos = 0.21 kg CO₂e/kg).

Para la energía, se usó el dato de EcoInvent 3.6 para la electricidad en México = 0.83 kg CO₂e/kWh, la cual variaba en función del volumen de polvo producido.

El ICC del polvo de polvo SnS en TiO₂ fue de 51.75 - 52 kg CO₂e/kg (para producir 8.5 g y 1 kg respectivamente a nivel laboratorio) y 5.66 – 7.45 kg CO₂e/m² de pasta (seca), para el prototipo de celda (0.0002014 m² o 1 m² respectivamente).

Tabla 13. ICC para producir el polvo de polvo SnS en TiO₂.

ICC (kgCO ₂ e)	kg CO ₂ e para producir 8.5 g	kg CO ₂ e para producir 1 kg
Total reactivos, solventes y residuos	0.427	50.499
Energía de sonicado (7 ciclos)	0.0118	1.3858
Energía de centrifugado	0.00111	0.1307
Energía de filtrado	0.00001	0.0008
Energía de secado	0.00027	0.0230
Total:	0.44	52.04
kg CO₂e/kg	51.75	52.04

Tabla 14. ICC para producir la pasta solar de polvo SnS en TiO₂, muestra con nombre S1SY.

ICC (kg CO ₂ e)	kg CO ₂ e para producir 0.0002014 m ²	kg CO ₂ e para producir 1 m ²
Total reactivos, solventes y residuos	0.001104	5.48
Energía de agitación	0.0000423	0.0056989
Energía de calentamiento	0.00010	0.0221
Energía de secado en serigrafía (7 capas)	0.00025	0.15083
Total:	0.001501	5.66
Kg CO₂e/m²	7.45	5.66

No hay reportes de ICC para TiO₂ QD SnS en polvo, pero para uso fotovoltaico existe un solo reporte del semiconductor de QDSSC y este es 25 kgCO₂e/m² [110]. El resultado fue casi 5 veces menor al reportado por la metodología utilizada y alrededor de 33 veces menor ICC que obleas de silicio. De acuerdo con Ecolnvent, obleas de silicio monocristalino = 244.14 kg CO₂e/ m² (A1-A3) y obleas de silicio policristalino = 181.34 kg CO₂e/m².

CAPÍTULO 5: Conclusiones

A partir del siguiente trabajo se puede concluir que el método pseudo SILAR propuesto a temperatura ambiente sin el uso de temperatura es efectivo para producir TiO_2 sensibilizado con QD de SnS. El tamaño de nanopartícula que se obtuvo fue de 2-20 nm SnS, siendo de 2-10 puntos cuánticos de SnS y de 10-20 nanopartículas esféricas de SnS, siendo el tamaño promedio dentro del rango de puntos cuánticos de 9.76 nm. Así mismo, el polvo de TiO_2 sensibilizado con QD de SnS presenta fluorescencia en la región UV-A y visible hasta 540 nm.

A mayor concentración de reactivos SnCl_2 y Na_2S , menor se obtuvo la energía de banda prohibida, lo que era deseable para mejorar la conductividad eléctrica del semiconductor. El polvo de TiO_2 sensibilizado con QD de SnS presentó E_g en un rango 2.74-2.99 eV (dependiendo de la cantidad de QD).

Así mismo, en este trabajo se demostró que residuo en el agua desionizada con contenido de puntos cuánticos, usada en el lavado de la última etapa del ciclo durante el método de síntesis pseudo-SILAR, no se puede reusar en la pasta solar.

Las mejores eficiencias fueron con el método pseudo-SILAR y sin tratamiento térmico usando una pasta de TiO_2 sensibilizado de QD de SnS con eficiencia de $\eta = 0.64\%$, una pasta de TiO_2 sensibilizado de QD de SnS con película delgada de ZnS $\eta = 0.55\%$. Se encontró que el tratamiento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ empeora la eficiencia de la celda.

Además de ser apto un material para celdas fotovoltaicas, el polvo de TiO_2 sensibilizado con QD de SnS, el material también es apto para uso como sensor de dióxido de carbono o material que pudiera adsorber CO_2 del aire.

CAPÍTULO 6: Bibliografía

- [1] Bruna Alves. (2022). *Electricity generation worldwide from 1990 to 2021*.
- [2] BP (2021). *Statistical Review of World Energy 2021*. 10.
- [3]REN21 (2021) *Renewables 2019 Global Status Report* (Paris: REN21 Secretariat). ISBN 978-3-948393-03-8, p 41
- [4] José de Jesús Martínez Basilio. (2017). *Desarrollo e Investigación de un Proceso de Fabricación de Celdas Solares Basadas en la Tecnología del c-Si*.
- [5] Pradeep Dadhich *et al* (2018). *Cost and economic potential, IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage*.
- [6] Vallero, D. A. (2019). Air pollution biogeochemistry. In *Air Pollution Calculations* (pp. 175–206). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814934-8.00008-9>
- [7] Hannah Ritchie. (2020). *Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?* Ourworldindata.Org/Ghg-Emissions-by-Sector.
- [8] Nicholson, S., & Heath, G. (2012). *Life Cycle Greenhouse Gas Emissions from Electricity Generation: Update Life Cycle Assessment of Energy Systems*. <https://data.nrel.gov/submissions/171>
- [9] Jäger-Waldau. (2019). *PV Status Report 2019, EUR 29938 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg*.
- [10] Ramos, S. (2018). *Fabricación y caracterización de celdas fotovoltaicas de perovskita de nueva composición*.
- [11] Abu Dhabi. (2020). *IRENA, Renewable Power Generation Costs in 2019, International Renewable Energy Agency*.
- [12] Fisher, G., Seacrist, M. R., & Standley, R. W. (2012). Silicon crystal growth and wafer technologies. *Proceedings of the IEEE*, 1454–1474. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2189786>
- [13] Xakalashé, B., Tangstad, M., & Africa, S. (2011). *Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells*.
- [14] Carton, Louise. (2020). *Mechanical properties of thin silicon wafers for photovoltaic applications: Influence of material quality and sawing process*. <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI107/these.pdf>

- [15] Robert A. Meyers. (2012). Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. In *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0851-3>
- [16] Hashemi, S. A., Ramakrishna, S., & Aberle, A. G. (2020). Recent progress in flexible-wearable solar cells for self-powered electronic devices. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 13, Issue 3, pp. 685–743). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9ee03046h>
- [17] NREL. (2021). *Best Research-Cell Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [18] Shalan, A. E., Barhoum, A., Elseman, A. M., Rashad, M. M., & Lira-Cantú, M. (2018). Nanofibers as Promising Materials for New Generations of Solar Cells. In *Handbook of Nanofibers* (pp. 1–33). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_51-1
- [19] Sahu, A., Garg, A., & Dixit, A. (2020). A review on quantum dot sensitized solar cells: Past, present and future towards carrier multiplication with a possibility for higher efficiency. In *Solar Energy* (Vol. 203, pp. 210–239). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.044>
- [20] Liu, Z., Sofia, S. E., Laine, H. S., Woodhouse, M., Wieghold, S., Peters, I. M., & Buonassisi, T. (2020). Revisiting thin silicon for photovoltaics: A techno-economic perspective. *Energy and Environmental Science*, 13(1), 12–23. <https://doi.org/10.1039/c9ee02452b>
- [21] Sharma, S. (2022). Solar Photovoltaic Paint for Future: A Technical Review. *Advanced Journal of Engineering*, 18–23. <https://doi.org/10.55571/aje.2022.04014>
- [22] Kim, Byung Jun *et al* (2020). Improving the photoresponsivity and reducing the persistent photocurrent effect of visible-light ZnO/quantum-dot phototransistors via TiO₂ layer. *Journal of Materials Chemistry C*, doi:10.1039/D0TC03353G
- [23] Sharma, D., Jha, R., & Kumar, S. (2016). Quantum dot sensitized solar cell: Recent advances and future perspectives in photoanode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155, 294–322. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.062>
- [24] Mingsukang, M. A., Buraidah, M. H., & Arof, A. K. (2017). Third-Generation-Sensitized Solar Cells. In *Nanostructured Solar Cells*. InTech. <https://doi.org/10.5772/65290>
- [25] El Haj Assad, M., Alhuyi Nazari, M., & Rosen, M. A. (2021). Applications of renewable energy sources. *Design and Performance Optimization of Renewable Energy Systems*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821602-6.00001-8>

- [26] Andreani, L. C., Bozzola, A., Kowalczewski, P., Liscidini, M., & Redorici, L. (2019). Silicon solar cells: Toward the efficiency limits. In *Advances in Physics: X* (Vol. 4, Issue 1). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/23746149.2018.1548305>
- [27] Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Hinken, D., Rauer, M., & Hao, X. (2022). Solar cell efficiency tables (Version 60). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 30(7), 687–701. <https://doi.org/10.1002/pip.3595>
- [28] Marius Grundmann. (2021). *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications* (Fourth Edition). Springer.
- [29] Ho-Baillie, A. W. Y., Zheng, J., Mahmud, M. A., Ma, F. J., McKenzie, D. R., & Green, M. A. (2021). Recent progress and future prospects of perovskite tandem solar cells. In *Applied Physics Reviews* (Vol. 8, Issue 4). American Institute of Physics Inc. <https://doi.org/10.1063/5.0061483>
- [30] Ma, C., & Park, N. G. (2020). A Realistic Methodology for 30% Efficient Perovskite Solar Cells. *Chem*, 6(6), 1254–1264. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.04.013>
- [31] Cao, Q., Li, Y., Zhang, H., Yang, J., Han, J., Xu, T., Wang, S., Wang, Z., Gao, B., Zhao, J., Li, X., Ma, X., Mohammed Zakeeruddin, S., I Sha, W. E., Li, X., & Grätzel, M. (2021). Applied Physics: Efficient and stable inverted perovskite solar cells with very high fill factors via incorporation of star-shaped polymer. *Sci. Adv*, 7, 633–640. <https://www.science.org>
- [32] Wang, W., Jiang, G., Yu, J., Wang, W., Pan, Z., Nakazawa, N., Shen, Q., & Zhong, X. (2017). *High Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells based on Direct Adsorption of Quantum Dots on Photoanodes*. <http://pubs.acs.org>
- [33] Tontapha, S., Uppachai, P., & Amornkitbamrung, V. (2021). Fabrication of Functional Materials for Dye-sensitized Solar Cells. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 9). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.641983>
- [34] Jestin, Y. (2012). Down-shifting of the incident light for photovoltaic applications. In *Comprehensive Renewable Energy* (Vol. 1, pp. 563–585). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00131-1>
- [35] Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. In *Nanoscale Research Letters* (Vol. 13). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- [36] Kokkonen, M., Talebi, P., Zhou, J., Asgari, S., Soomro, S. A., Elsehrawy, F., Halme, J., Ahmad, S., Hagfeldt, A., & Hashmi, S. G. (2021). Advanced research trends in dye-sensitized solar cells. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 9, Issue 17, pp. 10527–10545). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ta00690h>

- [37] Berginc, M., Krašovec, U. O., & Topič, M. (2014). Outdoor ageing of the dye-sensitized solar cell under different operation regimes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120(PART B), 491–499. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.09.029>
- [38] Yang, Y. Y. J. (2017). Make perovskite solar cells stable. *Nature*, 544(7649)(155–156). doi:10.1038/544155a
- [39] Sahoo, S. K., Manoharan, B., & Sivakumar, N. (2018). Introduction: Why perovskite and perovskite solar cells? In *Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation* (pp. 1–24). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0>
- [40] Yu, Y., Xia, J., & Liang, Y. (2022). Basic understanding of perovskite solar cells and passivation mechanism. *AIP Advances*, 12(5). <https://doi.org/10.1063/5.0058441>
- [41] Qiu, L., Ono, L. K., & Qi, Y. (2018). Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. In *Materials Today Energy* (Vol. 7, pp. 169–189). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.008>
- [42] Lekesi, L. P., Koao, L. F., Motloug, S. v., Motaung, T. E., & Malevu, T. (2022). Developments on Perovskite Solar Cells (PSCs): A Critical Review. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 12, Issue 2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/app12020672>
- [43] Ramalingam, G., Kathirgamanathan, P., Ravi, G., Elangovan, T., Arjun kumar, B., Manivannan, N., & Kasinathan, K. (2020). Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials. In *Quantum Dots - Fundamental and Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90140>
- [44] Shen, G., Du, Z., Pan, Z., Du, J., & Zhong, X. (2018). Solar paint from TiO₂ particles supported quantum dots for photoanodes in quantum dot-sensitized solar cells. *ACS Omega*, 3(1), 1102–1109. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01761>
- [45] Yang, Z., Chen, C. Y., Roy, P., & Chang, H. T. (2011). Quantum dot-sensitized solar cells incorporating nanomaterials. *Chemical Communications*, 47(34), 9561–9571. <https://doi.org/10.1039/c1cc11317h>
- [46] Kumar, S., Nehra, M., Deep, A., Kedia, D., Dilbaghi, N., & Kim, K. H. (2017). Quantum-sized nanomaterials for solar cell applications. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 73, pp. 821–839). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.172>
- [47] Nadrah, W., Amin, M., Abidin, Z., Ngee, H., & Keng, S. (2015). *Quantum Dot-sensitized Solar Cell Based on nano-TiO₂ Electrodes* (Vol. 1, Issue 1).

- [48] Zhang, Y. (2017). *Interface Modification and Interfacial Charge Dynamics in Quantum Dot Solar Cells and Perovskite Solar Cells*.
- [49] Huang, K. Y., Luo, Y. H., Cheng, H. M., Tang, J., & Huang, J. H. (2019). Performance Enhancement of CdS/CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells with (001)-Oriented Anatase TiO₂ Nanosheets Photoanode. *Nanoscale Research Letters*, 14. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2842-5>
- [50] Liu, X., Zhang, Y., Yu, T., Qiao, X., Gresback, R., Pi, X., & Yang, D. (2016). Optimum Quantum Yield of the Light Emission from 2 to 10 nm Hydrosilylated Silicon Quantum Dots. *Particle and Particle Systems Characterization*, 33(1), 44–52. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201500148>
- [51] Malankowska, A., Kulesza, D., Sowik, J., Cavdar, O., Klimczuk, T., Trykowski, G., & Zaleska-Medynska, A. (2020). The Effect of AgInS₂, SnS, CuS₂, Bi₂S₃ Quantum Dots on the Surface Properties and Photocatalytic Activity of QDs-Sensitized TiO₂ Composite. *Catalysts*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/catal10040403>
- [52] Halim, M. A. (2013). Harnessing sun's energy with quantum dots based next generation solar cell. In *Nanomaterials* (Vol. 3, Issue 1, pp. 22–47). MDPI. <https://doi.org/10.3390/nano3010022>
- [53] Rühle, S. (2016). Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>
- [54] Ballabio, M., & Cánovas, E. (2022). Electron Transfer at Quantum Dot-Metal Oxide Interfaces for Solar Energy Conversion. In *ACS Nanoscience Au* (Vol. 2, Issue 5, pp. 367–395). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.2c00015>
- [55] Yao, D., Hu, Z., Su, Y., Chen, S., Zhang, W., Lü, W., & Xu, H. (2021). Significant efficiency enhancement of CdSe/CdS quantum-dot sensitized solar cells by black TiO₂ engineered with ultrashort filamentating pulses. *Applied Surface Science Advances*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100142>
- [56] Chung, N. T. K., Nguyen, P. T., Tung, H. T., & Phuc, D. H. (2021). Quantum dot sensitized solar cell: Photoanodes, counter electrodes, and electrolytes. In *Molecules* (Vol. 26, Issue 9). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules26092638>
- [57] Surana, K., Mehra, R. M., Bhattacharya, B., Rhee, H. W., Polu, A. R., & Singh, P. K. (2015). A comprehensive study of chalcogenide quantum dot sensitized solar cells with a new solar cell exceeding 1 v output. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 52, pp. 1083–1092). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.133>
- [58] Wood, M. (2017). *Out of the Wood: How do LEDs work? - Quantum dots*.

- [59] Tian, J., & Cao, G. (2013). Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells. *Nano Reviews*, 4(1), 22578. <https://doi.org/10.3402/nano.v4i0.22578>
- [60] Nyago, D., Ab, T., & Prezhdo, O. v. (n.d.). *Size and Temperature Dependence of Electron Transfer between CdSe Quantum Dots and a TiO₂ Nanobelt*.
- [61] Chukwuocha, E. O., Onyeaju, M. C., & Harry, T. S. T. (2012). Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 02(02), 96–100. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2012.22017>
- [62] Enright, B., & Fitzmaurice, D. (1996). *Spectroscopic Determination of Electron and Hole Effective Masses in a Nanocrystalline Semiconductor Film*.
- [63] Jasim, K. E. (2015). Quantum Dots Solar Cells. In *Solar Cells - New Approaches and Reviews*. InTech. <https://doi.org/10.5772/59159>
- [64] Salam Sarkar, A., Kumari, A., Nakka, N., Ray, R., Stratakis, E., Kalyan Pal, S., Sarkar, A. S., & Kumari contributed equally, S. (n.d.). *In-plane anisotropic quantum confinement effect in ultrasmall SnS sheets Author Contributions*.
- [65] Banai, R. E., Burton, L. A., Choi, S. G., Hofherr, F., Sorgenfrei, T., Walsh, A., To, B., Cröll, A., & Brownson, J. R. S. (2014). Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal α -SnS. *Journal of Applied Physics*, 116(1). <https://doi.org/10.1063/1.4886915>
- [66] Gaponenko, S. v., & Demir, H. V. (2018). Quantum confinement effects in semiconductors. In *Applied Nanophotonics* (pp. 52–91). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781316535868.004>
- [67] Chebrolu, V. T., & Kim, H. J. (2019). Recent progress in quantum dot sensitized solar cells: An inclusive review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and the counter electrode. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(17), 4911–4933. <https://doi.org/10.1039/c8tc06476h>
- [68] Albaladejo-Siguan, M., Baird, E. C., Becker-Koch, D., Li, Y., Rogach, A. L., & Vaynzof, Y. (2021). Stability of Quantum Dot Solar Cells: A Matter of (Life)Time. In *Advanced Energy Materials* (Vol. 11, Issue 12). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003457>
- [69] Song, X., Ma, Z., Li, L., Tian, T., Yan, Y., Su, J., Deng, J., & Xia, C. (2020). Aqueous synthesis of alloyed CdSe_xTe_{1-x} colloidal quantum dots and their In-situ assembly within mesoporous TiO₂ for solar cells. *Solar Energy*, 196, 513–520. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.049>

- [70] Peng, H., Zhang, L., Soeller, C., & Trivas-Sejdic, J. (2007). Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability. *Journal of Luminescence*, 127(2), 721–726. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.04.007>
- [71] Cao, Z., Shu, Y., Qin, H., Su, B., & Peng, X. (2020). Quantum Dots with Highly Efficient, Stable, and Multicolor Electrochemiluminescence. *ACS Central Science*, 6(7), 1129–1137. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00484>
- [72] Shaheer A Khan, A. R. (2019). Efficiency of thin film photovoltaic cpaint: a brief review 164. *International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE)*, Volume-7(Issue-6S).
- [73] Lu, Q., Yu, Y., Ma, Q., Chen, B., & Zhang, H. (2016). 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. In *Advanced Materials* (Vol. 28, Issue 10, pp. 1917–1933). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201503270>
- [74] Sousa, V. (2011). Chalcogenide materials and their application to Non-Volatile Memories. *Microelectronic Engineering*, 88(5), 807–813. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.06.042>
- [75] Surana, K., Mehra, R. M., Bhattacharya, B., Rhee, H. W., Polu, A. R., & Singh, P. K. (2015). A comprehensive study of chalcogenide quantum dot sensitized solar cells with a new solar cell exceeding 1 v output. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 52, pp. 1083–1092). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.133>
- [76]Ganguly, A., Nath, S. S., & Srivastava, V. M. (2020). Enhanced efficiency in swift 100 mev Ni ion irradiated ZnS quantum dot sensitized solar cell. In *Chalcogenide Letters* (Vol. 17, Issue 10).
- [77] Im, H. S., Myung, Y., Cho, Y. J., Kim, C. H., Kim, H. S., Back, S. H., Jung, C. S., Jang, D. M., Lim, Y. R., Park, J., & Ahn, J. P. (2013). Facile phase and composition tuned synthesis of tin chalcogenide nanocrystals. *RSC Advances*, 3(26), 10349–10354. <https://doi.org/10.1039/c3ra40869h>
- [78] Toe, C. Y., Scott, J., Amal, R., & Ng, Y. H. (2019). Recent advances in suppressing the photocorrosion of cuprous oxide for photocatalytic and photoelectrochemical energy conversion. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 40, pp. 191–211). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.10.001>
- [79] Molinari, Raffaele; Lavorato, Cristina; Argurio, Pietro (2020). Visible-Light Photocatalysts and Their Perspectives for Building Photocatalytic Membrane Reactors for Various Liquid Phase Chemical Conversions. *Catalysts*, 10(11), 1334–. <https://doi.org/10.3390/catal10111334>

- [80] Climate Analytics. (2019). *Global and regional coal phase-out requirements of the Paris Agreement: Insights from the IPCC Special Report on 1.5°C*. https://climateanalytics.org/media/report_coal_phase_out_2019.pdf
- [81] Sahito, I. A., Sun, K. C., Arbab, A. A., Qadir, M. B., & Jeong, S. H. (2015). Graphene coated cotton fabric as textile structured counter electrode for DSSC. *Electrochimica Acta*, 173, 164–171. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.05.035>
- [82] Genovese, M. P., Lightcap, I. v., & Kamat, P. v. (2012). Sun-believable solar paint. A transformative one-step approach for designing nanocrystalline solar cells. *ACS Nano*, 6(1), 865–872. <https://doi.org/10.1021/nn204381g>
- [83] Zak, S., Trost, C. O. W., Kreiml, P., & Cordill, M. J. (2022). Accurate measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. *Journal of Materials Research*, 37(7), 1373–1389. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00541-1>
- [84] Malik, A., Muhyuddin, M., Ali, G., Wadood, A., Tauqir, A., & Basit, M. A. (2021). Bi-efficacious incorporation of Indium in TiO₂/PbS based nanocomposites for photocatalytic and solar paint applications. *Solar Energy*, 228, 216–225. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.09.057>
- [85] Abbas, M. A., Basit, M. A., Yoon, S. J., Lee, G. J., Lee, M. D., Park, T. J., Kamat, P. v., & Bang, J. H. (2017). Revival of Solar Paint Concept: Air-Processable Solar Paints for the Fabrication of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(33), 17658–17670. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05207>
- [86] Guo, Y., Zhang, X., Li, Y., Li, Y., Hu, C., & Zhou, X. (2016). Solar paint of ZnO/CdS and ZnO/CdSe based on commercial ZnO. *Functional Materials Letters*, 9(2). <https://doi.org/10.1142/S1793604716500181>
- [87] Hassan, F. U., Ahmed, U., Muhyuddin, M., Yasir, M., Ashiq, M. N., & Basit, M. A. (2019). Tactical modification of pseudo-SILAR process for enhanced quantum-dot deposition on TiO₂ and ZnO nanoparticles for solar energy applications. *Materials Research Bulletin*, 120. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110588>
- [88] Kim, J. H., Kim, H. R., Lee, B. R., Choi, E. S., In, S. il, & Kim, E. (2015). Carcinogenic activity of PbS quantum dots screened using exosomal biomarkers secreted from HEK293 cells. *International Journal of Nanomedicine*, 10, 5513–5528. <https://doi.org/10.2147/IJN.S89593>
- [89] Zhu, C., Chen, Z., Gao, S., Goh, B. L., Samsudin, I. bin, Lwe, K. W., Wu, Y., Wu, C., & Su, X. (2019). Recent advances in non-toxic quantum dots and their biomedical applications. In *Progress in Natural Science: Materials International* (Vol. 29, Issue 6, pp. 628–640). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.11.007>

- [90] B. Bhushan. (2012). Encyclopedia of Nanotechnology. In *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4>
- [91] Oda, Y., Shen, H., Zhao, L., Li, J., Iwamoto, M., & Lin, H. (2014). Energetic alignment in nontoxic SnS quantum dot-sensitized solar cell employing spiro-OMeTAD as the solid-state electrolyte. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(3). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/035006>
- [92] Wong, C., Roberts, S. M., & Saab, I. N. (2022). Review of regulatory reference values and background levels for heavy metals in the human diet. In *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Vol. 130). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2022.105122>
- [93] Han, S., Shih, W. Y., & Shih, W. H. (2017). Charge-Neutral, Stable, Non-Cytotoxic, Near-Infrared SnS Aqueous Quantum Dots for High Signal-to-Noise-Ratio Biomedical Imaging. *ChemistrySelect*, 2(24), 7332–7339. <https://doi.org/10.1002/slct.201700855>
- [94] Wu, C., Yao, K., Guan, Y., Ali, O. A., Cao, M., Huang, J., Lai, J., Shi, W., Hu, G., Wang, L., & Shen, Y. (2019). Synthesis and annealing process of ultra-large SnS nanosheets for FTO/SnS/CdS/Pt photocathode. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 93, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.008>
- [95] Ghosh, M., Chowdhury, P., & Ray, A. K. (2020). Photocatalytic activity of aerioxide tio2 sensitized by natural dye extracted from mangosteen peel. *Catalysts*, 10(8). <https://doi.org/10.3390/catal10080917>
- [96] Browning, C. (2014). Titanium Dioxide Nanoparticles are not Cytotoxic or Clastogenic in Human Skin Cells. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 04(06). <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000239>
- [97] Environmental Protection Agency (EPA). (2012). Titanium Dioxide; Exemption From the Requirement of a Tolerance. <https://www.federalregister.gov/documents/2012/07/27/2012-18374/titanium-dioxide-exemption-from-the-requirement-of-a-tolerance>.
- [98] Badawi, A., Al-Baradi, A. M., Atta, A. A., Algarni, S. A., Almalki, A. S. A., & Alharthi, S. S. (2020). Graphene/TiO₂ nanocomposite electrodes sensitized with tin sulfide quantum dots for energy issues. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 121. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114121>
- [99] Ngoi, K. K., & Jun, H. K. (2019). Study of fabrication of fully aqueous solution processed SnS quantum dot-sensitized solar cell. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 443–450. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0012>
- [100] Li, H., Ji, J., Zheng, X., Ma, Y., Jin, Z., & Ji, H. (2015). Preparation of SnS quantum dots for solar cells application by an in-situ solution chemical reaction process. *Materials*

Science in Semiconductor Processing, 36, 65–70.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.036>

[101] Miyauchi, M., Shiga, Y., Srinivasan, N., Atarashi, D., & Sakai, E. (2015). Ubiquitous quantum dot-sensitized nanoporous film for hydrogen production under visible-light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 160, 383–388.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.056>

[102] Louis, L., & Sawyer, C. (n.d.). *Characterization of Quantum Dot Solutions by Fluorescence Characterization of Quantum Dot Solutions by Fluorescence Spectroscopy Spectroscopy*. <https://louis.uah.edu/honors-capstones/557>

[103] Aksay, S., Özer, T., & Zor, M. (2009). Vibrational and X-ray diffraction spectra of SnS film deposited by chemical bath deposition method. *EPJ Applied Physics*, 47(3).
<https://doi.org/10.1051/epjap/2009101>

[104] Valeeva, A. A., Kozlova, E. A., Vokhmintsev, A. S., Kamalov, R. v., Dorosheva, I. B., Saraev, A. A., Weinstein, I. A., & Rempel, A. A. (2018). Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytical activity under visible light. *Scientific Reports*.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-28045-1>

[105] Fontes, A., de Lira, R. B., Lopes Seabra, M. A. B., da Silva, T. G., Castro Neto, A. G. de, & Saegesser, B. (2012). Quantum Dots in Biomedical Research. In *Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine*. InTech. <https://doi.org/10.5772/50214>

[106] Allen Bowling, R. (1985). 35. K. Graft and H. Pieper, in "Semiconductor Silicon. In *The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series* (Vol. 10).
<https://doi.org/10.1149/1.2114320>

[107] Singh, L., Agarwal, N., Barthwal, H., Arya, B., & Singh, T. (2021). Application of Fiber Optics in Bio-Sensing. In *Fiber Optics - Technology and Applications*. IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.99866>

[108] Salceda-Delgado, G., Martinez-Rios, A., Selvas-Aguilar, R., Álvarez-Tamayo, R. I., Castillo-Guzman, A., Ibarra-Escamilla, B., Durán-Ramírez, V. M., & Enriquez-Gomez, L. F. (2017). Adaptable optical fiber displacement-curvature sensor based on a modal michelson interferometer with a tapered single mode fiber. *Sensors (Switzerland)*, 17(6).
<https://doi.org/10.3390/s17061259>

[109] Mino, L., Spoto, G., & Ferrari, A. M. (2014). CO₂ capture by TiO₂ anatase surfaces: A combined DFT and FTIR study. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(43), 25016–25026. <https://doi.org/10.1021/jp507443k>

[110] Engül, H., & Theis, T. L. (2011). An environmental impact assessment of quantum dot photovoltaics (QDPV) from raw material acquisition through use. *Journal of Cleaner Production*, 19(1), 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.08.010>

