



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Una publicación de la
Universidad Autónoma de Nuevo León

Dr. Jesús Ancer Rodríguez
Rector

Ing. Rogelio G. Garza Rivera
Secretario General

Dr. Juan Manuel Alcocer González
Secretario Académico

Lic. Rogelio Villarreal Elizondo
Secretario de Extensión y Cultura

Dr. Celso José Garza Acuña
Director de Publicaciones

Dr. Sergio Salvador Fernández Delgadillo
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

Dra. Idalia Gómez de la Fuente
Editor Responsable

CONSEJO EDITORIAL
Dr. Teófilo Rojo Aparicio
Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco

Dr. Aarón Sánchez Juárez
Centro de Investigación en Energía, UNAM

Dr. Miguel José Yacamán
University of Texas at San Antonio

COMITÉ EDITORIAL
Dr. Tomás C. Hernández García
Dra. Yolanda Peña Méndez
Dra. Perla Elizondo Martínez
Dra. María Teresa Garza González
Dr. Alejandro Vázquez Dimas

COMITÉ EDITORIAL INVITADO
Dra. Sarah Ruth Messina Fernández
Dra. Cecilia López Mata
Dra. Claudia Estela Saldaña Durán

REDACCIÓN
Dra. María de Jesús de la Garza Galván
Juan Manuel Ceballos Guzmán

DISEÑO
Lic. Cuauhtémoc Jesús Cruz Núñez

Química Hoy Chemistry Sciences, Volumen 3, Nº 4, Octubre - Diciembre de 2013. Fecha de publicación: 13 de Diciembre de 2013. Revista trimestral, editada y publicada por la Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas. Domicilio de la publicación: Edificio Redondo 3er. piso, FCQ-UANL, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Tel. +52 81 83294000 Ext. 6240. Fax +52 81 83765375. Editor Responsable: María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente. Impresora por: Servicios Gráficos de la FCQ, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Fecha de terminación de impresión: 19/12/2013. Tiraje: 500 ejemplares. Distribuido por: Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas, Alfonso Reyes 4000 norte 5° piso, San Nicolás de los Garza, N.L., México, C.P. 64440.

Número de reserva de derechos al uso exclusivo del título Química Hoy Chemistry Sciences otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor: 04-2009-111812460500-102, de fecha 18 de noviembre de 2009. Número de certificado de licitud de título y contenido 14,920 de fecha 23 de Agosto de 2010, concedido ante la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 2007-1183. Registro de marca ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial No. 1,182,083.

Las opiniones y contenidos expresados en los artículos son responsabilidad exclusiva de los autores.

Prohibida su reproducción total o parcial, en cualquier forma o medio, del contenido editorial de este número.

Impreso en México
Todos los derechos reservados
© Copyright 2013

revistachemistrysciences@gmail.com

Contenido

Octubre - Diciembre de 2013, Vol. 3, No. 4

- 1 **Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en un electrolizador tipo PEM utilizando como ánodo Pt-IrO₂/Ebonex-Ta**
J.C. Cruz, R. Mena-Rivero y E. Fuentes Quezada
- 6 **Caracterización electroquímica de una celda de combustible utilizando como cátodo Pt-IrO₂/Ebonex-Ta**
J.C. Cruz, R. Mena-Rivero y E. Fuentes Quezada
- 13 **Aplicación del análisis probabilístico de seguridad en el diseño de una planta productora de hidrógeno**
Teresa Ruiz Sánchez, Juan Luis Francois, Pamela F. Nelson y M. Javier Cruz-Gómez
- 21 **Análisis FT-IR y DLS de una probable ruta química para la síntesis de nanopartículas de CuInSe₂: influencia de la concentración de Selenio**
A. Suárez-Gómez, R. Castañeda-Valderrama, M.A. Carreón-Álvarez y M. Sánchez-Tizapa
- 26 **Determinación de un modelo de cinética de cristalización de ZnO**
Ana C. Alanís, Graciela Maaward, Carolina Platt, Franz W. Voss y Alejandro J. Álvarez
- 35 **Obtención de hidrógeno utilizando la energía residual de las pilas usadas**
José Antonio Guevara García, Beatriz Morales Chamorro, Brian Manuel González Contreras y Miguel Ángel Munive Rojas
- 38 **Estudio de la variación del contenido de W en catalizadores de carburos en la reacción de HDS de una molécula modelo.**
Adriana Isabel Reyes de la Torre, José Aarón Melo Banda, Ana María Mendoza Martínez, Rebeca Silva Rodrigo, Benjamín Portales Martínez, Nancy Patricia Díaz Zavala y Beatriz Escobar Morales.
- 42 **Cuantificación de emisiones de metano en digestores anaerobios rurales empleados en el tratamiento de residuos agrícolas**
Bernd Weber y Sabrina Eichenauer



Análisis FT-IR y DLS de una probable ruta química para la síntesis de nanopartículas de CuInSe₂: influencia de la concentración de Selenio

A. Suárez-Gómez^a, R. Castañeda-Valderrama^{a*}, M.A. Carreón-Álvarez^a y M. Sanchez-Tizapa^a

^aUdG-CUVALLES, Carr. Guadalajara-Ameca km. 45.5, Ameca, Jalisco, México 46600

*E-mail: rvalderrama@profesores.valles.udg.mx

Recibido 31 octubre 2013, Aceptado 21 diciembre 2013

Resumen

En este trabajo se formula un probable esquema de reacción para la síntesis de nanopartículas de CuInSe₂ basados en análisis FT-IR de los precursores y de las soluciones finales. Se tomará en cuenta la influencia de la concentración de Selenio en el material precursor y la influencia que esto pueda tener en el tamaño medio de partícula de la dispersión coloidal resultante usando, en nuestro caso, al Hexano como medio dispersante.

Palabras clave: CIS, nanopartículas, DLS, FT-IR, tinta semiconductor

1. Introducción

Las celdas solares basadas en calcogenuros y aleaciones ternarias de cobre emergieron hace casi tres décadas como una solución muy promisoriosa al problema de la reducción de costos en la fabricación de celdas solares. Así, usando esta familia de materiales, ha llegado a obtenerse más de 21% de eficiencia de conversión de energía solar a nivel de laboratorio 1 a la vez que se disminuyen los costos de producción frente a las obleas tradicionales de silicio 2. Por otra parte, los dispositivos fotovoltaicos basados en películas delgadas de estos materiales han mostrado ser intrínsecamente estables 3 lo cual ayuda a evadir la conocida desventaja de degradación típica de las celdas solares convencionales.

En particular, el compuesto ternario Diselenuro de Indio y Cobre (CuInSe₂ o CIS) es uno de los candidatos más factibles para aplicaciones fotovoltaicas basadas en películas delgadas debido fundamentalmente a propiedades estructurales y eléctricas bastante peculiares relacionadas en esencia a mecanismos intrínsecos de compensación de defectos 4-6.

Gracias a los avances en la síntesis de nanocristales semiconductores 7-9 ha podido reportarse la obtención de nanopartículas de CIS y materiales similares por diversos métodos químicos entre los cuales sobresalen los métodos solvotérmicos, la descomposición térmica de precursores y la síntesis química asistida por microondas. Más allá de las ventajas asociadas a los costos de fabricación, a estas bajas escalas de trabajo las nanopartículas muestran una banda prohibida más ancha (efecto de corrimiento al azul) que sus homólogos de bulto y una fuerte dependencia de sus propiedades eléctricas con la concentración de defectos intrínsecos. Esto último resalta el importante papel del control estructural y composicional durante la síntesis de este compuesto ternario.

Para reducir los costos y la complejidad asociados al proceso de obtención de celdas solares, se hace necesaria una lógica modificación en los métodos de síntesis que permitan obtener películas suficientemente delgadas y con la mayor área posible con un mínimo de tiempo de síntesis. Este dilema “costo-beneficio” ha sido atacado, para el caso de las películas delgadas fotovoltaicas de materiales basados en CuInSe₂, mediante la selenización

(reacción de algún compuesto gaseoso de Selenio (por ejemplo, H₂Se) con los óxidos intermedios de Cu e In a altas temperaturas sin necesidad de trabajar a alto vacío). Gracias a este procedimiento, relativamente bien estudiado y discutido en el caso de capas activas basadas en películas, se han obtenido materiales de aceptable calidad fotovoltaica y con buen control estructural y morfológico 10.

A pesar de esto, aún la relación costo-beneficio no es óptima para una explotación comercial a mayor escala y, ante ese escenario tecnológico, se hace necesario explorar el paso de la síntesis de películas delgadas nanoestructuradas a la síntesis de nanopartículas. Dichas nanopartículas, en el medio dispersante adecuado, pueden servir para ser depositadas como “tinta” sobre un sustrato dado y así aumentar la eficiencia de conversión por unidad de área lo cual podría implicar un mejoramiento de las celdas solares basadas en CuInSe₂ en lo que a relación costo-beneficio se refiere.

Esta aproximación al trabajo con materiales basados en CuInSe₂ es relativamente novedosa 11,12 y la selenización a estas escalas de trabajo aún no es un proceso/fenómeno entendido del todo 13. A modo de ilustración, en este caso no se trataría con la reacción de gases de Selenio a altas temperaturas sino de la adición del elemento Selenio a temperaturas moderadas bajo ciertas condiciones experimentales.

Más aún, el régimen de selenización puede afectar la morfología de las nanopartículas así como la relación Área/Volumen de las mismas lo cual afecta las posibles eficiencias de conversión de un dispositivo de celda solar basado en este material. De acuerdo a trabajos relativamente recientes, 13-16, cuando se desean obtener nanopartículas de CIS en forma de dispersión coloidal, se debe poner especial atención a la incorporación del Selenio (Selenización) durante la síntesis. Por otra parte, es esperado que la calidad estructural y morfológica de dicho material dependa de diversas variables experimentales (pH, Potencial Zeta, envejecimiento, concentraciones, tamaño hidrodinámico de la partícula, espesor de la doble capa de Stern, etc.) que son regidos a partir de la síntesis química de los mismos y con clara repercusión en el entorno iónico de las nanopartículas resultantes en el seno de la dispersión coloidal.

En el presente trabajo se presenta la síntesis química



de nanopartículas de CuInSe₂, caracterizada mediante la espectroscopia infrarroja (FT-IR), a la vez que se discute, gracias a dichas mediciones, el esquema de reacción más probable. Por otra parte, gracias a la medición del tamaño medio de partícula, se puede apreciar la influencia de la concentración del medio dispersante y del selenio sobre dicho parámetro.

2. Parte experimental

Los reactivos de partida fueron Cloruro de cobre (I) (CuCl, Aldrich 229628, ≥99.995%), Cloruro de indio (III) (InCl₃, Aldrich 203440, 99.999%), Selenio (Se, Aldrich 229865, 99.99%), Oleilamina (OA, Aldrich O7805, 70%), Hexano (Hex, Aldrich 296090, 95%) y Etanol (EtOH, Aldrich 459844, ≥99.5%).

Inicialmente, y por separado, se prepararon soluciones de CuCl y de InCl₃ en OA a 0.2 M mezclando las cantidades estequiométricas apropiadas de cada reactivo en un matraz y calentándolas con agitación hasta 130 °C por 1 hora. Estas soluciones serán designadas por CuCl/OA e InCl₃/OA, respectivamente. En el caso del selenio, las soluciones en OA fueron preparadas a 0.25 M y a 0.40 M mezclando las cantidades estequiométricas apropiadas en un matraz y calentándolas con agitación hasta 180 °C por 2 horas. A estas soluciones les llamaremos Se/OA25 y Se/OA40, respectivamente.

En un paso posterior se realizó la síntesis de CIS usando los diferentes precursores de Selenio (Se/OAx; x = 25, 40). Designaremos a cada material sintetizado como CIS25 y CIS40 según el tipo de precursor Selenio utilizado. Dicha síntesis se realizó como se describe a continuación.

En un matraz de 3 bocas calentamos 3 ml de OA por encima de 120 °C durante media hora y añadimos, según la estequiometría prevista, los volúmenes correspondientes de CuCl/OA, InCl₃/OA y Se/OAx, en ese orden. El sistema fue calentado lentamente hasta 250 °C y dicha temperatura se mantuvo durante 2 horas. Acto seguido, el sistema se dejó enfriar lentamente hasta los 50 - 60 °C aproximadamente y entonces se extrajeron unos pocos mililitros de material que fueron dispersados en Hexano (Hex) con proporciones volumétricas de 1:150, 1:300 y 1:500.

2.1. Caracterizaciones experimentales

Tanto las soluciones de partida como las resultantes al final de la síntesis fueron analizadas por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR). En el caso de las dispersiones resultantes, se recurrió también a una caracterización por Dispersión Dinámica de Luz (DLS) para determinar las distribuciones de tamaño medio de partícula.

El análisis de FT-IR fue hecho en un equipo Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR en modo de transmisión con una resolución ~ 4 cm⁻¹ en el intervalo 400-4000 cm⁻¹. La fuente de excitación fue la luz de un láser He-Ne incidente en un blanco compacto de KBr que contenía 3 µl de la solución bajo estudio. Para las soluciones de CIS:Hex finales, el estudio fue hecho 10 minutos después para permitir la evaporación del Hexano.

Para el estudio del tamaño medio de partícula por DLS, se dispensaron aproximadamente 1.5 ml de cada muestra de interés en celdas de vidrio tipo PCS1115 que

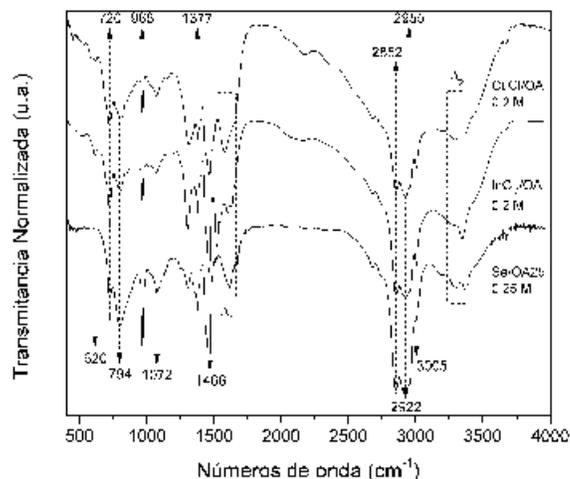


Figura 1: Espectros vibracionales FT-IR de las soluciones precursoras de Cu, In y Se en OA según se describió en la sección “Parte Experimental”.

eran introducidas en un Zetasizer Nano ZS90. Este equipo cuenta con un láser de HeNe ($\lambda = 633$ nm) y, como detector, un fotodiodo de avalancha con eficiencia cuántica mayor que el 50% para la longitud de onda de trabajo. Fue necesario también proporcionarle al software del fabricante algunas características del medio dispersante (Hex) necesarias para el posterior procesamiento de la luz dispersada y la estimación del tamaño de partícula. Estos parámetros fueron viscosidad (~ 0.3100 cP) e índice de refracción (~ 1.375).

3. Resultados y discusión

3.1. Estudio FT-IR de las soluciones iniciales

La Figura 1 muestra los espectros vibracionales FT-IR de las soluciones de partida con algunos modos particularmente destacados y asignados según se especifica en la Tabla 1. Como se ve, predominan los modos asociados a los grupos característicos de la Oleilamina: grupos -oleil entre 2850 y 3000 cm⁻¹ y -amina en 1593 y 3300 cm⁻¹ aproximadamente. Sin embargo, llama la atención el modo vibracional a 620 cm⁻¹ que aparece para las soluciones precursoras de CuCl/OA e InCl₃/OA. Dicho modo corresponde a vibraciones $\nu(\text{C-Cl})$ e indica que, durante la síntesis de los precursores, se produce la cloración de algunos o varios de los grupos metil (-CH₃), metileno (-CH₂) o metino (=CH) pertenecientes a la molécula de Oleilamina. En el caso del precursor Se/OA25, la única síntesis que no involucra cloruros, dicho modo no se observa. Un espectro de características similares fue obtenido para el precursor Se/OA40 y, por tanto, no se muestra.

Por otra parte, el pequeño corrimiento al rojo mostrado por algunos modos vibracionales, especialmente por los asociados a las coordinaciones -NH y -NH₂, puede estar vinculado a la propiedad de la Oleilamina como agente de terminación de cadena, ‘capping agent’, una propiedad suficientemente bien documentada y explotada en la síntesis de nanopartículas metálicas.

Tabla 1: Algunos modos vibracionales observados en los espectros mostrados en la Figura 1.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modos Vibracionales	Referencia
620	ν(C-Cl)	830-560 cm ⁻¹ 1718
720	δ̄(CH ₂)	720 cm ⁻¹ 1718
794	δ̄(NH ₂)	787 cm ⁻¹ 171920
966	trans δ̄(-CH=)	970 cm ⁻¹ 19
1072	δ̄(=CH-)	1066 cm ⁻¹ 2122
1377	δ̄ _s (CH ₃)	1380 cm ⁻¹ 17
1466	δ̄ _s (CH ₂)	1464 cm ⁻¹ 20
Intervalo A ₁	ν(NH ₂), ν(-C=C)	23-26
2852	ν _s (-CH ₂)	2854 cm ⁻¹ 19
2922	ν _a (-CH ₂)	2922 cm ⁻¹ 19
2955	ν _a (-CH ₃)	2954 cm ⁻¹ 20
3005	Cis ν(-CH=)	3006 cm ⁻¹ 19
Intervalo A ₂	Modos asociados a ν(NH)	23-26

3.2. Estudio FT-IR de las soluciones finales

La Figura 2 muestra los espectros FTIR del material sintetizado dispersado en Hexano a diversas relaciones volumétricas. En dicha figura, así como en la Tabla 2, se muestran los mismos modos que fueron destacados y asignados con anterioridad en la Figura / Tabla 1. Como se aprecia, sigue predominando la presencia de modos asociados a la grupos característicos de la Oleilamina aunque esta vez el corrimiento al rojo de algunos modos vibracionales es mucho más notable, en especial los modos asociados a vibraciones -NH₂ y -NH. Este comportamiento reafirma el rol de la Oleilamina como agente de terminación de cadena (estabilizador) además de ser, a la vez, solvente.

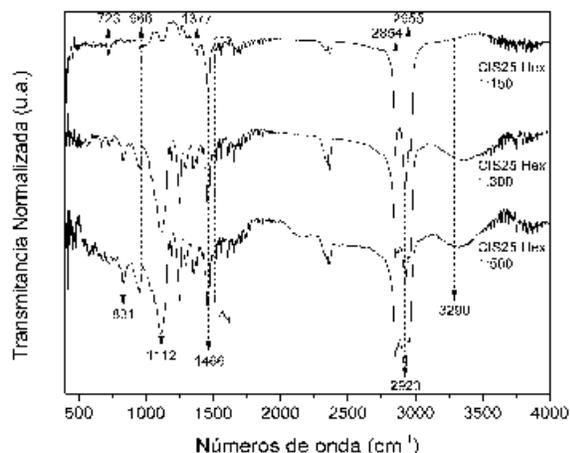
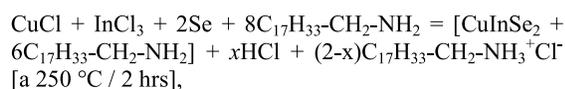


Figura 2: Espectros vibracionales FT-IR de las soluciones de CIS:Hex analizadas.

Por otra parte, el modo C-Cl, asociado anteriormente a la probable cloración de grupos metil (-CH₃), metileno (-CH₂) o metino (=CH), no fue distinguible esta vez lo cual nos hace valorar que, para la temperatura de síntesis de 250 °C, es bastante plausible que ocurra alguna evaporación de HCl(g) así como también una reacción entre el HCl con el exceso de Oleilamina formando probablemente una sal hidrocórica de la amina. Como en la discusión anterior, debe decirse que un espectro de características similares fue obtenido para el material CIS40:Hex (sintetizado con el precursor Se/OA40) y, por tanto, tampoco se muestra.

Llegados a este punto, podríamos escribir las ecuaciones químicas más esperadas correspondientes a los escenarios antes discutidos. Así, podría suponerse:



donde hemos asumido, hipotéticamente, la estabilización de cada molécula de CuInSe₂ por 6 moléculas de OA [OA = C₁₇H₃₃-CH₂-NH₂], la evaporación de una fracción x de HCl y la formación de una fracción (2-x) de la sal hidrocórica de la amina. En realidad, como la reacción ocurre con exceso de OA, debería esperarse a existencia paralela de todos estos fenómenos.

Tabla 2: Algunos modos vibracionales observados en los espectros mostrados en la Figura 2. Para una mejor apreciación del corrimiento, se vuelven a mostrar los analizados antes en la Figura 1 y en la Tabla 1.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modos Vibracionales	Referencia
723	δ̄(CH ₂)	720 cm ⁻¹ 1718
831	δ̄(NH ₂)	787 cm ⁻¹ 171920
966	trans δ̄(-CH=)	970 cm ⁻¹ 19
1112	δ̄(=CH-)	1066 cm ⁻¹ 2122
1377	δ̄ _s (CH ₃)	1380 cm ⁻¹ 17
1466	δ̄ _s (CH ₂)	1464 cm ⁻¹ 20
Intervalo A ₁	ν(NH ₂), ν(-C=C)	23-26
2854	ν _s (-CH ₂)	2854 cm ⁻¹ 19
2923	ν _a (-CH ₂)	2922 cm ⁻¹ 19
2955	ν _a (-CH ₃)	2954 cm ⁻¹ 20
3290	ν(NH)	23-26

3.3. Estudio del tamaño de partícula en las soluciones finales

Como ya se dijo, el material final obtenido fue dispersado en Hexano a distintas razones volumétricas y caracterizado por DLS para analizar el tamaño medio de partícula. La Figura 3 muestra dichos resultados.

Primeramente salta a la vista que el tamaño medio de partícula rebasa los 1000 nm ($1 \mu\text{m}$) de diámetro hidrodinámico lo cual puede verse vinculado a las propiedades del hexano (solvente apolar) como “floculador” o “agente floculante”. Nótese también, de paso, cómo aumenta el tamaño medio de partícula con la concentración de Hexano. En otras palabras: la medición se está realizando sobre un sistema formado por arreglos micrométricos de nanopartículas de CuInSe_2 .

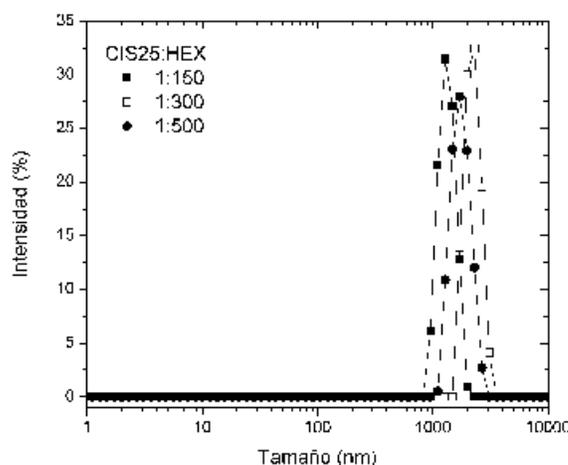


Figura 3: Análisis por DLS de tamaño medio de partícula para las soluciones CIS25:Hex con diferentes razones volumétricas.

Esta característica, a primera vista, no parece ser despreciable pensando en las aplicaciones prácticas en forma de “tintura semiconductor” pues garantizaría una mejor continuidad de la capa activa depositada por el método de impresión que se elija. Sin embargo, lo que

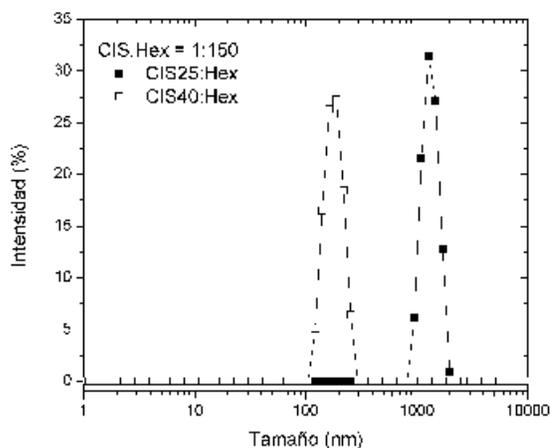


Figura 4: Análisis por DLS de tamaño medio de partícula para las soluciones CIS25:Hex y CIS40:Hex con idénticas razones volumétricas 1:500.

deja de hacerla apropiada para fines prácticos es precisamente el elevado nivel de dilución (hasta 1:500 en este estudio) que se requiere.

Por otra parte, las soluciones CIS40:Hex muestran unas distribuciones de tamaño de partícula mucho más pequeño que las CIS25:Hex. La Figura 4 muestra comparativamente los resultados arrojados por DLS para los especímenes CIS25 y CIS40 sintetizados y tratados idénticamente en el experimento además de diluidos en Hexano bajo las mismas condiciones y la misma relación volumétrica.

Como se ve, la solución basada en CIS40 presenta un tamaño medio de partícula casi 10 veces menor a la CIS25. Tal disminución podría estar dada, entre otros factores, por la menor cantidad de Oleilamina involucrada en la reacción (un 37.5% menos) lo cual implica una menor razón de moléculas estabilizadoras por cada molécula de CuInSe_2 y, a su vez, un menor apantallamiento de las cargas efectivas (repulsión coulombiana) evitando la fácil floculación y permitiendo, a su vez, la existencia de aglomerados más pequeños en presencia de algún agente floculante como el Hexano.

Pese a lo dicho, otras explicaciones podrían ser exploradas. Una de ellas debe estar relacionada con el cuadro físico-químico asociado a la incorporación del elemento Se en el momento de la síntesis pues es conocida la formación de compuestos intermedios del Selenio con Cu e In de relativa estabilidad y, como es de esperarse, el orden de adición de los reactivos es, en general, un factor influyente en las características del material final.

Ambos escenarios, el relativo a la correlación de fuerzas atractivas-repulsivas en el seno de una dispersión coloidal así como el relativo a los mecanismos de incorporación del Selenio (Selenización), constituyen objetos de estudio para futuros trabajos.

4. Conclusiones

En el trabajo descrito se formuló, basado puramente en análisis FT-IR, un probable esquema de reacción para la formación de nanopartículas de CuInSe_2 en nuestros experimentos. Fue analizado también el tamaño medio de partícula por DLS para soluciones sintetizadas bajo diferentes condiciones de Selenización y se verificó la influencia de la misma en las características del material final. Las tinturas semiconductoras de CuInSe_2 sintetizadas en este trabajo mostraron viscosidades apropiadas para el depósito, mediante pintura convencional, sobre un sustrato dado. Pasadas 6 semanas después de la síntesis, dichas tinturas no mostraron señales notables de envejecimiento en lo que a tamaño medio de partícula se refiere.

Tomando en cuenta que un estudio basado únicamente en FT-IR no es conclusivo en el análisis estructural del material aquí tratado, un paso posterior a este trabajo deberá ser la determinación precisa de la calidad estructural y morfológica del material final obtenido mediante el uso de las técnicas apropiadas: XRD, Raman, SEM y TEM, entre otras. Dichos estudios formarán parte de un próximo trabajo, aun en desarrollo.

5. Agradecimientos

Se reconoce el apoyo brindado por COECYTJAL (Proy. No. 5-2010-1-937) para la realización de este trabajo.

6. Referencias

1. Ward, J. S.; Ramanathan, K.; Hasoon, F. S.; Coutts, T. J.; Keane, J.; Contreras, M. A.; Moriarty, T.; Noufi, R. *Prog. Photovoltaics* **2002**, 10 (1), 41-46.
2. Little, R. G.; Nowlan, M. J. *Prog. Photovoltaics* **1997**, 5 (5), 309-315.
3. Ullal, H. S.; Zweibel, K.; von Roedern, B. G. *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*, **2000**; 2000; pp 418-423.
4. Guillemoles, J.-F.; Rau, U.; Kronik, L.; Schock, H.-W.; Cahen, D. *Adv. Mater.* **1999**, 11 (11), 957-961.
5. Stanbery, B. J. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 27 (2), 73-117.
6. Ramanathan, K.; Contreras, M. A.; Perkins, C. L.; Asher, S.; Hasoon, F. S.; Keane, J.; Young, D.; Romero, M.; Metzger, W.; Noufi, R.; Ward, J.; Duda, A. *Prog. Photovoltaics* **2003**, 11 (4), 225-230.
7. Joo, J.; Na, H. B.; Yu, T.; Yu, J. H.; Kim, Y. W.; Wu, F.; Zhang, J. Z.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (36), 11100-5.
8. Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (11), 3843-3858.
9. Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30 (1), 545-610.
10. Kaelin, M.; Rudmann, D.; Kurdesau, F.; Meyer, T.; Zogg, H.; Tiwari, A. N. *Thin Solid Films* **2003**, 431-432, 58-62.
11. Smyder, J. A.; Krauss, T. D. *Mater. Today* **2011**, 14 (9), 382-387.
12. Shen, F.; Que, W.; Zhong, P.; Zhang, J.; Yin, X. *Colloids Surf., A* **2011**, 392 (1), 1-6.
13. Guo, Q.; Kim, S. J.; Kar, M.; Shafarman, W. N.; Birkmire, R. W.; Stach, E. A.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W. *Nano Lett.* **2008**, 8 (9), 2982-7.
14. Zou, Y.; Li, D.; Yang, D. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 132 (2-3), 865-869.
15. Zhang, J.; Que, W.; Shen, F.; Liao, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, 103, 30-34.
16. Wang, W.-J.; Jiang, Y.; Lan, X.-Z.; Wang, C.; Liu, X.-M.; Wang, B.-B.; Li, J.-W.; Yang, B.; Ding, X.-N. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2012**, 15 (5), 467-471.
17. Kar, M.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (43), 17239-47.
18. Günzler, H.; Gremlich, H.U. *IR Spectroscopy. An introduction*; Weinheim : Wiley-VCH, **2002**.
19. Shukla, N.; Svedberg, E. B.; Ell, *Colloids Surf., A* **2007**, 301 (1-3), 113-116.
20. Klockenburg, M.; Hilhorst, J.; Erné, B. H. *Vib. Spectrosc.* **2007**, 43 (1), 243-248.
21. Chen, M.; Feng, Y. G.; Wang, X.; Li, T. C.; Zhang, J. Y.; Qian, D. J. *Langmuir* **2007**, 23 (10), 5296-304.
22. Polavarapu, L.; Venkatram, N.; Ji, W.; Xu, Q. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (10), 2298-303.
23. Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D. J. *Magn. Mater.* **2003**, 266 (1-2), 178-184.
24. Polavarapu, L.; Xu, Q. H. *Nanotechnology* **2009**, 20 (18), 185606.
25. Tzitzios, V.; Georgakilas, V.; Oikonomou, E.; Karakassides, M.; Petridis, D. *Carbon* **2006**, 44 (5), 848-853.
26. Feng, H.; Yang, Y.; You, Y.; Li, G.; Guo, J.; Yu, T.; Shen, Z.; Wu, T.; Xing, B. *Chem. Commun.* **2009**, (15), 1984-6.

