



Fecha de presentación del Informe: Día Mes Año

Datos generales del Proyecto

Código del proyecto: CI 2713			
Título del proyecto: Punto cuánticos de CdSe para fuentes alternas de energía: producción de hidrógeno y celdas solares híbridas			
Facultad o Instituto Académico: Ingenierías			
Departamento o Escuela: Ingeniería Química			
Grupo (s) de investigación: Físicoquímica de bio y nanomateriales			
Investigadores ¹	Nombre	Tiempo asignado	Tiempo dedicado
Investigador Principal	Rubén Jesús Camargo Amado	3 h/semana	3 h/semana
Coinvestigadores	Manuel Alejandro Triana Valencia	40 h/semana	40 h/semana
Otros participantes			

Resumen ejecutivo

En el siguiente informe se presentan la síntesis acuosa y caracterización de puntos cuánticos (PCs) de seleniuro de cadmio (CdSe) con dos tipos de capa envolvente: ácido tioglicólico (TGA) y ácido mercaptosuccinico (MSA). El objetivo principal del proyecto fue determinar las propiedades de los PCs sintetizados y seleccionar PCs con características apropiadas para celdas fotovoltaicas o celdas fotoquímicas de H₂.

Las propiedades examinadas fueron: el diámetro de partícula promedio calculado con la ecuación de Peng y el espectro de absorción UV-vis, la energía de la banda prohibida óptica (E_g) calculada por el

¹ Todas las personas relacionadas en el informe y que participen en el proyecto deben haber suscrito el acta de propiedad intelectual de acuerdo con los formatos establecidos.



método de Tauc (Mi et al., 2012), el ancho asociado a la distribución de tamaños (ATMM) obtenido de los espectros de fluorescencia (FL), y grupos funcionales en la superficie de los PCs detectados por espectro infrarrojo FTIR.

La calidad de los PCs con MSA fue la mejor, puesto que los PCs con TGA mostraron muy baja fluorescencia como resultado de varios picos de absorción excitónicos y amplia distribución de tamaños (ATMM entre 80-94.7 nm contra 39,7 nm para PCs con MSA). Para observar el efecto de la temperatura en el crecimiento de los PCs de CdSe/MSA, los nanocristales de 5 soluciones crudas se dejaron crecer a temperaturas diferentes: 28, 52, 80, 98 y 135 °C.

Finalmente, se evaluó la fotólisis de H₂O usando PCs suspendidos en solución acuosa y sulfito de sodio (Na₂SO₃) como donante sacrificial. Los PCs con envoltorio de MSA demostraron actividad fotocatalítica con una tasa máxima de 22.5 µmol H₂/h.g CdSe para PCs de 2.1 nm, en el caso de los PCs con TGA no se presentó evolución de H₂.

Como conclusión, los PCs de CdSe/MSA sintetizados a 135 °C tienen un mayor potencial para su uso en celdas fotovoltaicas dado que su tamaño de partícula puede aumentar el área interfacial entre los materiales semiconductores de una celda híbrida y facilitar la separación de cargas, mientras que su banda prohibida estrecha permite un mayor aprovechamiento del espectro solar, no obstante, es necesario investigar el acoplamiento apropiado de banda electrónica y la resistencia a la transferencia de carga por la envoltorio de los PCs dentro de la celda.

Por otra parte, el mejor desempeño en fotólisis de agua lo presentaron PCs con la mayor banda prohibida (2.48 eV). Este resultado es consistente con la teoría de Gerischer (1990) según la cual la tasa de evolución de H₂ debe aumentar con la E_g, sin embargo debe existir un límite superior de la E_g en el cual la tasa de evolución empieza a disminuir, ya que dicha E_g implica el uso de energía solar de baja intensidad (onda corta) además del desperdicio de la energía de onda larga.

Executive Summary

The following report presents the aqueous synthesis and the characterization of cadmium selenide quantum dots (CdSe QDs) with two types of capping agents: thioglycolic acid (TGA) and mercaptosuccinic acid (MSA). The main purpose of the project was to determine the properties of the synthesized QDs and select QDs with appropriate characteristics for photovoltaic cells and photochemical cells of H_2 . The examined properties were: the mean diameter of particle calculated from the Peng's equation and the absorption spectrum UV-vis, the optical band gap energy (E_g) calculated through Tauc's method (Mi et al., 2012), the width associated to the size distribution (FWHM) obtained from the fluorescence spectrum (PL), and functional groups on the QD's surface detected by infrared spectrum (FTIR).

QDs with the best quality were nanocrystals with MSA, since the QDs with TGA showed very low fluorescence as a result of various excitonic absorption peaks and a wide size distribution (FWHM between 80-94.7 nm versus 39,7 nm for MSA-capped QDs). In order to observe the effect of the temperature on the growing of the MSA-capped QDs, the nanocrystals of 5 raw solutions were allowed to grow at different temperatures: 28, 52, 80, 98 and 135 °C. At last, the photolysis of H_2O was evaluated using suspended QDs in aqueous solution and sodium sulfite (Na_2SO_3) as a sacrificial donor. The MSA-capped QDs showed photocatalytic activity with a maximum rate of 22.5 $\mu\text{mol } H_2/\text{h.g CdSe}$ for QDs of 2.1 nm, no H_2 evolution was presented for TGA-capped QDs.

As a conclusion, the CdSe/MSA QDs synthesized at 135 °C have the higher potential for the use on photovoltaic cells since their particle's size could increase the interfacial area between the semiconductors materials of a hybrid cell and facilitate the separation of charges, while its narrow band gap allows a higher use of the solar spectrum, however, it is necessary to investigate the appropriate electronic coupling and the resistance to the charge transference caused by the capping layer of QDs inside the cell. On the other hand, the QDs with the higher band gap (2.48 eV) showed the best performance on water photolysis. This result is in accordance with Gerischer's theory (1990) which says that the evolution rate of H_2 should increase with E_g , although a superior limit of E_g should exist in which the evolution rate starts to decrease, since such limit implies the use of low intensity solar energy (short wave). Furthermore the long wave energy of the solar spectrum is wasted.



Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de puntos cuánticos de CdSe cubiertos con ácido mercaptosuccínico (MSA) y ácido tioglicólico (TGA)

Objetivo general

Sintetizar puntos cuánticos de CdSe con rango de absorción amplio y estructura envolvente adecuada para su utilización en celdas solares híbridas y producción fotocatalítica de hidrógeno.

Objetivos específicos

- Sintetizar PCs de CdSe con capa envolvente de ácido tioglicólico (TGA) y PCs de CdSe cubiertos con ácido mercaptosuccínico (MSA).
- Hacer crecer los PCs sintetizados en solución y obtener curvas de diámetro medio del nanocrystal vs. tiempo de reflujo.
- Caracterizar los PCs sintetizados y seleccionar el agente envolvente (TGA o MSA) que permita la obtención de PCs de CdSe de mejor calidad
- Establecer condiciones de síntesis como la temperatura y el tiempo de reflujo que conducen a PCs de CdSe potencialmente eficientes para su uso en celdas fotovoltaicas o en celdas fotocatalíticas de H_2 .

METODOLOGÍA

Síntesis y crecimiento de PCs de CdSe por reflujo: la preparación de PCs de CdSe cubiertos con MSA se basó en el procedimiento publicado por Wang y colaboradores (2012) aplicando ciertas modificaciones. En el caso de los PCs de CdSe/TGA se reprodujo el procedimiento reportado por Wang y colaboradores (2010) con modificaciones similares al caso anterior. En ambos casos, se empleó selenito de sodio (Na_2SeO_3) como fuente de Se^{2-} y $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ como precursor del Cd^{+2} . El proceso de síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y en atmósfera inerte de N_2 dentro de una cabina hermética (glove box), inmediatamente después se realizó el montaje de reflujo (Gaponik et al., 2002) para el crecimiento de los nanocristales a 98°C durante 8 h.

Obtención del polvo de PCs de CdSe: para su obtención en forma de polvo los PCs deben precipitarse desde la solución original empleando un solvente no polar. El método de precipitación empleado consistió en: 1) evaporar al vacío el agua hasta obtener 1/5 del volumen de la solución de PCs original 2) precipitar los PCs añadiendo gotas de 2-propanol 3) centrifugar la solución turbia por 30 min 4) succionar el agua sobrenadante con una jeringa y 5) secar en horno durante 1.5 h a 80°C .

Técnicas de caracterización y equipos: espectro de absorción UV-vis medido en un Spectroquant Pharo 300 de Merck. Espectro de fluorescencia (PL/ $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) medido en un espectrofluorímetro Jasco FP-8500. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier tomado en un Jasco FT/IR-4100.

Crecimiento de los PCs a diferentes temperaturas: para $T \leq 98^\circ\text{C}$ el proceso de calentamiento se llevó a cabo en un matraz sellado a presión atmosférica, mientras que el crecimiento de PCs a 135°C se realizó dentro de un frasco Schott introducido en un autoclave marca Raypa.

Evaluación de los PCs como fotocatalizadores en fotólisis del H_2O : para evaluar la evolución de H_2 por actividad fotocatalítica se sintetizaron 5 tipos de PCs en polvo, cuyas propiedades se describen en la Tabla 4. 50 mg de cada tipo de PCs fue dispersado en 100 mL de solución 0.1 M de Na_2SO_3 , en todos los casos la solución de PCs se mantuvo a 28°C . El montaje utilizado se muestra en la Figura 8, el cual consiste en un fotorreactor con vaso de inmersión hecho en borosilicato, una plancha de agitación, un termostato de refrigeración (Lauda RA12), cilindro de N_2 conectado al

sistema, detector de H_2 marca Crowcon (Tetra / 0-2000 ppm), lámpara de arco-xenón de 55 W (ref. HID 9005 – 6000 K) y fuente de poder (CA a CC). Para el cálculo de las moles de H_2 se empleó la ecuación de estado de los gases y la ley de Amagat para una mezcla: $N_{H_2} = X_{H_2}PV/RT$, donde la fracción X_{H_2} es el valor en m^3/m^3 calculado a partir de la concentración medida en ppm (cm^3/m^3). Posteriormente los datos experimentales se graficaron en curvas de: $\mu mol H_2$ vs. tiempo, y se calcularon las tasas de evolución correspondientes al desempeño de los PCs utilizados.

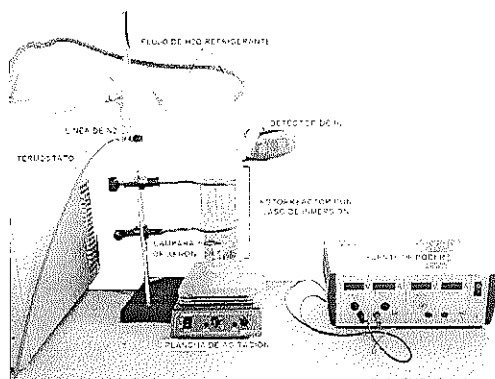


Fig. 8: Montaje experimental para medir actividad fotocatalítica de los PCs

Tabla 4: Propiedades de los PCs preparados para ensayos en fotólisis de H_2O

Tipo de envoltante	1er pico de abs excitónico (nm)	Diámetro (nm) [Peng]	E_g (eV) [Tauc]	ATMM (nm)
TGA	484	2.21	2.38	80.0
MSA	471	2.10	2.48	38.6
MSA	500	2.35	2.36	37.8
MSA	517	2.53	2.29	34.0
MSA	525	2.63	2.25	39.2

RESULTADOS OBTENIDOS

Espectros de absorción UV-vis y de fluorescencia: en la Figura 3a se graficaron simultáneamente el espectro UV-vis y el espectro PL de cada muestra colectada de los PCs de CdSe/MSA.

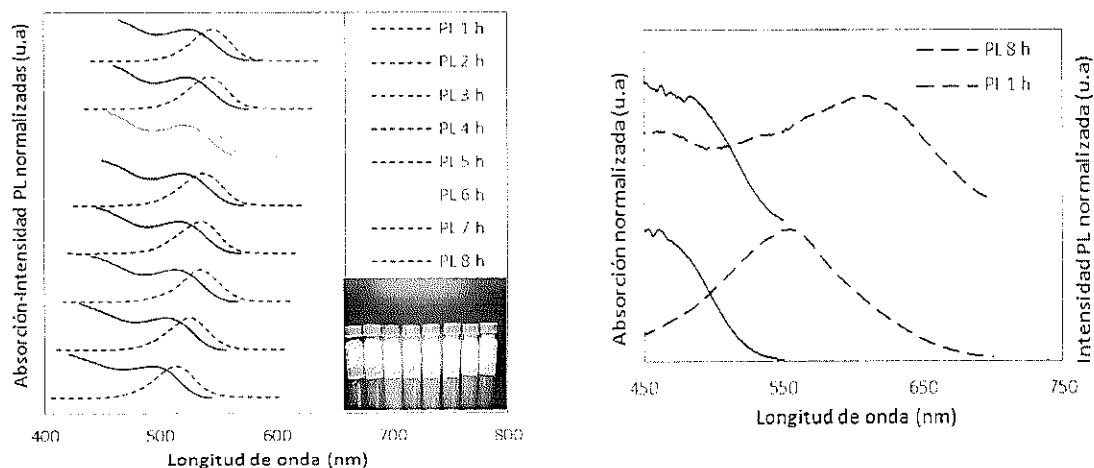


Fig. 3: a) Espectros PL y de absorción UV-vis de PCs de CdSe/MSA entre 1- 8 h de reflujo. b) Espectros PL y de absorción UV-vis de PCs de CdSe/TGA en 1 h y 8 h de reflujo

En la Figura 3b se pueden observar los espectros y picos característicos de los PCs de CdSe/TGA después de 1 y 8 h de reflujo. La distribución de tamaños asociada al espectro PL fue demasiado amplia aún después del reflujo de 8 h (ATMM igual a 80 nm).

Espectro FTIR: para analizar la composición superficial se midió el espectro FTIR de PCs de CdSe/TGA crecidos hasta 8 h (Fig. 5a), y el de PCs de CdSe/MSA crecidos durante 8 h (Fig. 5b).

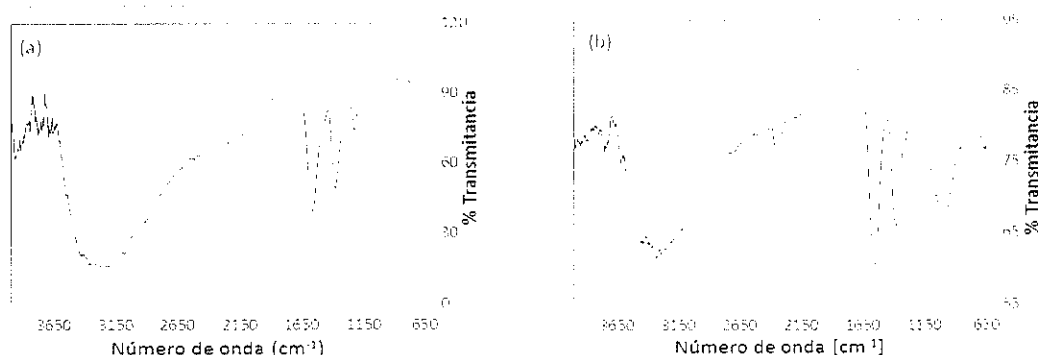


Fig. 5: a) Espectro FTIR de polvo de PCs de CdSe/TGA crecidos a 98 °C hasta 8 de reflujo. b) Espectro FTIR de polvo de PCs de CdSe/MSA crecidos a 98 °C hasta 8 de reflujo. En ambos se empleó la técnica ATR

En ambos casos es notoria la banda de absorción asignada al OH del agua adsorbida por las muestras: 3274.54 cm^{-1} para PCs con TGA y 3331.43 cm^{-1} para PCs con MSA. También se confirmó la presencia del ión carboxilato (R-COO^-) en la superficie de ambos tipos de PCs a través de los picos de absorción registrados en: 1560.13 cm^{-1} para PCs/TGA y 1553.38 cm^{-1} para PCs/MSA. Por último, en ninguno de los espectros se observa la vibración del grupo S-H que corresponde a una banda de absorción observada en 2560 cm^{-1} .

Curvas de crecimiento de los PCs: remplazando la longitud de onda del 1er pico de absorción excitónico en la ecuación semiempírica de Yu y colaboradores (2003), se calculó el diámetro medio de los PCs en cada muestra tomada durante el reflujo en intervalos de 1 hora. En la Figura 7a se presenta la curva del diámetro de PCs de CdSe/MSA vs. tiempo.

Efecto de la temperatura en el crecimiento de los PCs: como se observa en la Figura 7b, el aumento de la temperatura hasta 135 °C produjo los PCs con el mayor tamaño (2,85 nm) y la menor banda prohibida (2,18 eV), además de presentar la mayor fluorescencia ($\lambda_{\text{emisión}} = 558 \text{ nm}$ bajo UV) y

la distribución de tamaños más estrecha (ATMM = 36,4 nm).

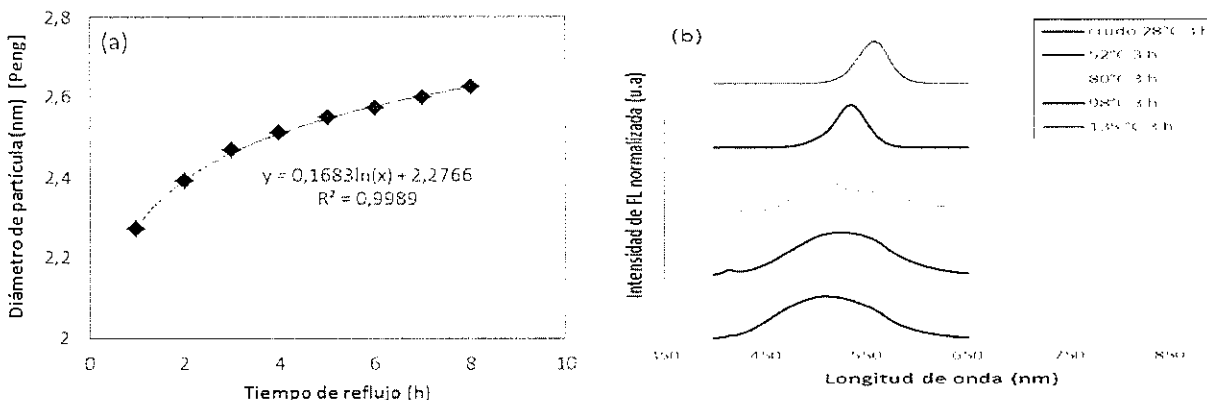


Fig. 7: a) Curva de crecimiento de PCs de CdSe/MSA a 98 °C. b) Espectros de emisión de PCs de CdSe/MSA crecidos a 5 temperaturas diferentes durante 3 h.

Como se observó en la Figura 3b el 1er pico de absorción excitónico de los PCs de CdSe/TGA no está claramente definido en los espectros de absorción, y por tanto para este caso únicamente se mencionan los intervalos aproximados del diámetro de partícula y la energía de banda prohibida: 2.03-2.21 nm y 2.53-2.38 eV respectivamente.

Curvas de evolución de H₂ de la evaluación fotocatalítica de los PCs: en la Figura 9 se compara la evolución de H₂ de los 4 tamaños escogidos de PCs de CdSe/MSA, de los cuales 2.53 nm y 2.63 nm tuvieron la tasa de evolución de H₂ más baja, y los PCs de 2.1 nm presentaron una tasa máxima de 22.52 μmol H₂/h. g CdSe.

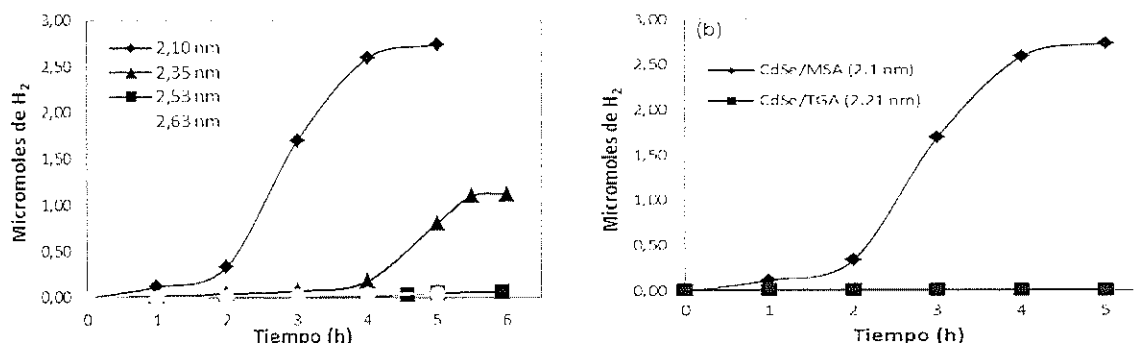


Fig. 9: a) Evolución de H₂ en 4 soluciones con diferentes tamaños de PCs de CdSe/MSA. b) Evolución de hidrógeno de PCs con diferente capa envolvente (TGA o MSA)

Para comparar el efecto de la composición superficial de los PCs, se realizó una prueba más con PCs de CdSe/TGA de diámetro promedio 2.21 nm, el resultado mostrado en la Figura 10b corresponde a tasa de evolución cero.

CONCLUSIONES

La caracterización de los PCs de CdSe/MSA demostró el éxito de la etapa de reflujo al aumentar el tamaño de los nanocristales y al reducir el intervalo de variación del diámetro (y por ende de la E_g) en cada muestra colectada. En el caso de los PCs de CdSe/TGA, su amplia distribución de tamaños permitió una amplia gama de bandas prohibidas, sumado a esto su baja intensidad de fluorescencia fue indicador de la pobre cobertura del TGA en la superficie, lo cual aumenta la cantidad de imperfecciones superficiales donde pares electrón-hueco se recombinan (recombinación no radiativa) antes de ser transferidos y aprovechados. El estudio de la etapa de crecimiento demostró el efecto positivo del aumento de la temperatura sobre propiedades de los PCs pertinentes al desarrollo de celdas fotovoltaicas más eficientes, estas propiedades son: distribución de tamaños más estrecha, banda prohibida estrecha, mayor tamaño de partícula y, fluorescencia propiciada por buen cubrimiento superficial del agente estabilizante y una superficie cristalina más uniforme. 135°C es en principio un límite ideal porque no aumenta significativamente el costo de operación. Simultáneamente, el estudio realizado demostró que los PCs cuya estructura envolvente proporcionó un mejor control de tamaño durante la síntesis presentan el mejor desempeño en la fotólisis de agua en la medida que aumenta la energía de la banda prohibida. Los PCs de CdSe/MSA crecidos durante 0.5 h bajo 98 °C y con $E_g = 2.48$ eV presentaron la máxima tasa de evolución de H_2 . Por otro lado, es necesario investigar la causa exacta de precipitación y cambio de color de los PCs durante la irradiación para encontrar un procedimiento de reactivación de los mismos. Finalmente, la caracterización preliminar realizada demostró el uso de técnicas adecuadas para anticipar el desempeño de los PCs en futuras aplicaciones como conversión fotovoltaica y producción fotocatalítica de H_2 .



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Gaponik A., Talapin D., Rogach A., Hoppe K., Shevchenko E., Kornowski A., Eychmüller A y Weller H, *Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes*, J. Phys. Chem. B: 106, 7177-7185 (2002).

Gerischer H, *Electrochim. Acta*: 35, 1677–1699 (1990).

Mi W., Tian J., Tian W., Dai J., Wang X y Liu X, *Temperature dependent synthesis and optical properties of CdSe quantum dots*, *Ceramics International*: 38, 5575–5583 (2012).

Wang Y., Lu J., y Tong Z, *Rapid synthesis of CdSe nanocrystals in aqueous solution at room temperature*, *Bull. Mater. Sci*: 33(5), 543–546 (2010).

Wang Y., Yang K., Pan H., Liu S y Zhou L, *Synthesis of high-quality CdSe quantum dots in aqueous solution*, *Micro & Nano Letters*: 7(9), 889–891 (2012).

Yu W., Qu L., Guo W y Peng X, *Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals*, *Chem Mater*: 15(14), 2854-2860 (2003).

1. Productos:

Tabla No. 1. Cantidad y tipo de productos pactados en el *Acta de Trabajo y Compromiso* y productos finalmente presentados

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Productos de nuevos conocimientos				
Artículo completo publicado en revistas A1 o A2	1		1	
Artículo completo publicados en revistas B				
Artículo completo publicados en revistas C	1		1	
Libros de autor que publiquen resultados de investigación				
Capítulos en libros que publican resultados de investigación				
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados				
• Prototipos y patentes				
• Software				
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial				
Normas basadas en resultados de investigación				
Formación de recursos humanos	No. de estudiantes vinculados	No. de tesis	No. De estudiantes Vinculados	No. De tesis
Estudiantes de pregrado	2 (1 semillero)	1	2 (1 semillero)	1
Semillero de Investigación	1		1	
Estudiantes de maestría	1		1	

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Estudiantes de doctorado				
Productos de divulgación				
Publicaciones en revistas no indexadas				
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales
	1	1	1	1
Propuesta de investigación				
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	1		1	

Tabla No. 2. Detalle de productos.

Tipo de producto:	Artículo de revista
Nombre General:	Revista Información Tecnológica (citrevistas@gmail.com). En proceso de publicación
Nombre Particular:	"Síntesis, Caracterización y Evaluación Fotocatalítica de Puntos cuánticos de CdSe cubiertos con 2 tipos de Tioles"
Ciudad y fechas:	Envío del artículo: 10 de Septiembre 2014 / La Serena - Chile
Participantes:	Manuel Alejandro Triana Valencia, Andrés Felipe López Vásquez y Rubén Camargo Amado
Sitio de información:	http://www.citrevistas.cl/a1.htm
Formas organizativas:	Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle, y Programa de Ingeniería Ambiental de la Universidad Libre



Tipo de producto:	Artículo de revista
Nombre General:	Revista AVANCES Investigación en Ingeniería Vol. 10 - No. 2 (2013)
Nombre Particular:	"Diseño conceptual y básico de un prototipo de celda solar híbrida, fabricada vía recubrimiento por inmersión"
Ciudad y fechas:	Octubre 8 2013 / Bogotá - Colombia
Participantes:	Manuel Alejandro Triana Valencia y Rubén Camargo Amado
Sitio de información:	http://www.unilibre.edu.co/revistaavances/index.php/8-publicaciones/
Formas organizativas:	Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle

2. Impactos actual o potencial

El laboratorio del grupo de investigación de "Fisicoquímica de bio y nanomateriales" cuenta actualmente con el montaje necesario para la síntesis de nanomateriales, en particular puntos cuánticos. Este montaje consiste en 2 cabinas Glove Box con atmósfera inerte interna, mini-balanza analítica, plancha de agitación, cilindro de N₂ conectado a la Glove Box, entre otros. En una de las cabinas se implementó una antecámara para la extracción e introducción de elementos. Por medio del proyecto, el grupo también cuenta con el montaje necesario para el crecimiento de los nanocristales sintetizados previamente, y una nevera para el almacenamiento y refrigeración de soluciones de PCs y productos biológicos. La síntesis económica (como la ruta acuosa) de puntos cuánticos eficientes está promoviendo el desarrollo de proyectos dentro del grupo que incluyen el diseño de celdas fotovoltaicas de 3ra generación y de reactores fotocatalíticos, donde se sustituyen semiconductores con alto grado de toxicidad y menos asequibles como los usados en celdas convencionales.

Somos pioneros en la Universidad del Valle y el país en síntesis y caracterización de puntos cuánticos para aplicaciones en energías alternas, y en el grupo la investigación de los PCs se proyecta a futuro dentro del campo de la biomedicina. El estudio de los PCs y sus aplicaciones desarrollado a nivel experimental y teórico quedarán plasmados en tesis de maestría (principios de 2015) y de doctorado (finales de 2017).



VICERRECTORIA DE INVESTIGACIONES
División de Proyectos

**FORMATO PARA LA ELABORACIÓN
DE INFORMES FINALES -
PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN**

La presente versión del informe contiene las observaciones de los evaluadores:

Firma del investigador principal

VoBo. Vicedecano de Investigaciones