



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Programa de Doctorado en Ciencias Físicas

Desarrollo de celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales y co-sensibilizadas con nanopartículas de plata y puntos cuánticos

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Bayron Nath Cerda Rojas
CONCEPCIÓN-CHILE 2024

Profesor Guía: Paulraj Manidurai
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Concepción

Dedicatoria

Esta Tesis está dedicada a mi querido padre Henry Cerda, a mi querida novia Muriel y a mi querida mascota Tauro, de los cuales recibí mucho cariño y apoyo emocional, en todo el periodo que duro el Doctorado.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mi tutor de Tesis el Doctor Paulraj Manidurai, por todo su apoyo durante esta Tesis. También entregar un gran agradecimiento a ANID (Conicyt) por otorgarme la Beca de Doctorado Nacional 2018 Folio 21180201, con la cual pude desarrollar el Doctorado.

Resumen

En esta tesis se desarrollaron cuatro tipos de celdas solares sensibilizadas (*Dye Sensitized Solar Cells*, DSSC) y co-sensibilizadas. El primer tipo de celdas fueron las sensibilizadas con colorantes naturales de *Aristotelia chilensis* (AC) y *Spinacia oleracia* (SO), luego se desarrollaron celdas solares co-sensibilizadas con nanopartículas de plata (Ag) sintetizadas mediante síntesis verde utilizando *Aristotelia chilensis* como agente de reducción, el tercer tipo de celdas fueron las co-sensibilizadas con puntos cuánticos de óxido de zinc (ZnO) y finalmente se desarrollaron celdas solares sensibilizadas con colorante de *Gracilaria chilensis* (GC).

Para el primer tipo de celdas solares de *Aristotelia chilensis*, se obtuvieron eficiencias de 0,1 % para el solvente de etanol, 0,105 % para el solvente de metanol y 0,044 % para el solvente de acetona. Para las celdas solares de *Spinacia oleracia* se obtuvieron eficiencias de 0,008 % para el solvente de etanol, 0,030 % para el solvente de metanol y 0,008 % para el solvente de acetona. Se puede notar bajo eficiencias por las celdas construido, pero los ruta adoptados son camino verde por lo tanto baja la emisión de Carbono.

Para mejorar la eficiencia y rendimiento de las celdas, el segundo tipo de celdas solares fue co-sensibilizadas con nanopartículas de plata, se obtuvieron eficiencias de 1,882 % para celdas solares solo con rutenio y de 2,240 % para una concentración molar de 0,204 mM y de 1,799 % para una concentración molar de 0,278 mM de nanopartículas de plata.

También el tercer tipo de celdas solares fue co-sensibilizadas con puntos cuánticos de óxido de zinc, se obtuvieron eficiencias de 0,1 % para celdas solo de *Aristotelia chilensis*, de 0,12 % para celdas co-sensibilizadas con puntos cuánticos de óxido de zinc con una relación de litio de 0,25 y 0,14 % para una relación de litio de 0,67. Para celdas de rutenio se obtuvo una eficiencia de 1,29 % solo para rutenio, de 1,1% para celdas co-sensibilizadas con una relación de litio de 0,25 y 1,35 % para una relación de litio de 0,67.

De cuarto tipo de celdas solares fue ensamblado con los componentes derivado del alga *Gracilaria chilensis*. Estos componentes fueron prestados del laboratorio de Bioquímica y Biomolecular, Universidad de Concepción. Los DSSC construidos fueron sensibilizados con las proteínas los cuales mostraron efectos por los fotones visible. Las eficiencias, transición electrónica y efecto electroquímica fue investigado. Un aumento de la eficiencia hasta 600% fue observado antes y después un proceso de funcionalización sobre el semiconductor de TiO_2 .

En este trabajo se presenta la construcción de celdas solares de DSSC con extracto naturales y mejoramiento de sus eficiencias mediante co-sensibilización con nanopartículas de Ag. Se logro un aumento del 19 % de eficiencia con respecto a una celda sin nanopartículas de Ag. Mediante la co-sensibilización con puntos cuánticos de ZnO, se logró un aumento de la eficiencia de un 40% con respecto a una celda solo de AC

y se logró un aumento de un 5% para una celda solo de rutenio. Mediante el uso de colorantes de GC, se logró aumentar la eficiencia mediante la funcionalización con APTMS en un 665% para una celda sensibilizada con aloficocianina y funcionalizada con APTMS.

Mediante el desarrollo de esta tesis se logró obtener una patente para este último tipo de celdas solares titulada “Uso de pigmentos de algas chilenas para la sensibilización de fotoánodo para la construcción de celdas solares fotovoltaicas”. Varios resultados han comunicado como artículos y han presentados en congresos internacionales.



Tabla de contenido

<i>Dedicatoria</i>	2
AGRADECIMIENTOS	3
<i>Resumen</i>	4
Figuras	10
Tablas	13
Introducción	14
Objetivos de la tesis	17
Objetivos específicos	18
Estado del arte	19
Generaciones fotovoltaicas	22
Primera generación	26
Segunda generación	28
Tercera generación	30
Cuarta generación	33
Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC)	34
Componentes de DSSC	35
La ventajas y desventajas de DSSC.....	35
Sustrato	36
Limpieza del sustrato	37
Fotoelectrodo.....	38
Contraelectrodo	40
Electrolito	41
Sensibilizadores en general	42
Requerimientos para un buen sensibilizador	43
Sensibilizadores naturales.....	45
Antocianinas	46
Betalainas	48

Carotenos.....	50
Clorofilas.....	52
Flavonoides.....	54
Colorantes de la espinaca	56
Colorante de alga <i>Gracilaria chilensis</i>	61
<i>Principio de operación de DSSC</i>	64
Cinética de transferencia de electrones	69
Efecto plasmónico de nanopartículas metálica.....	71
Puntos cuánticos	73
Caracterizaciones experimentales	77
Principios de espectroscopia de absorción.....	80
Parámetro fotovoltaico	83
Determinación practica de los parámetros de los espectros de EIS.....	90
<i>Desarrollo experimental.....</i>	92
Equipos de caracterización	92
Materiales.....	93
Colorantes.....	94
Extracción de colorantes	94
Nanopartículas de plata.....	96
Puntos cuánticos de óxido de zinc	98
Desarrollo de la celda solar sensibilizada	99
Fotoelectrodo	99
Electrolito	102
Contraelectrodo.....	103
<i>Resultados y Análisis.....</i>	104
Celdas solares con colorantes naturales.....	104
Cálculo de gráfico de <i>Tauc</i> de los fotoelectrodos	115
Caracterización fotovoltaica.....	120
Celdas solares con nanopartículas de plata.....	129
Celdas solares con puntos cuánticos de óxido de zinc.....	152
Celdas solares con colorantes de algas	169

Conclusiones	175
Productividad	177
Talleres dictados.....	177
Presentaciones	177
Artículos.....	178
Poster	178
Patente	179
Referencias	180

Figuras

<i>Figura 1 Análisis detallado de las eficiencias de las diferentes generaciones de celdas solares junto con su cronograma histórico.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2 Proyecciones de eficiencia y costos para tecnologías fotovoltaicas de primera (I), segunda (II) y tercera generación (III) (basadas en obleas, películas delgadas y películas delgadas avanzadas, respectivamente).....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3 Celdas solares de primera generación.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4 Celdas solares de segunda generación.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 5 Celdas solares de tercera generación</i>	<i>31</i>
<i>Figura 6 Celdas solares de cuarta generación.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 7 Esquema de una DSSC construida.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 8 Detalles de antocianinas (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene antocianinas (c) la estructura antocianina.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 9 Detalles de betanina (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene betanina (c) la estructura betanina</i>	<i>49</i>
<i>Figura 10 Detalles de carotenoides (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene carotenoides (c) la estructura carotenoides.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 11 Detalles de clorofilas (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene clorofilas (c) la estructura clorofila.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 12 Detalles de flavonoides (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene flavonoides (c) la estructura flavonoides.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 13 Hojas de espinaca.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 14 Espectro de absorbancia de la Aristotelia chilensis.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 15 Bayas de Aristotelia chilensis.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 16 Espectro de absorbancia de la Aristotelia chilensis.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 17 Gracilaria chilensis.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 18 Esquema de una celda solar sensibilizada por colorante.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 19 Mecanismo de transferencia de electrones y diagrama de niveles de energía para una DSSC. ..</i>	<i>66</i>
<i>Figura 20 Niveles de energía electrónicos y transiciones.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 21 Espectrofotómetro.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 22 Transiciones electrónicas con transiciones vibracionales.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 23 Curva J-V con el cálculo de FF.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 24 Espectro de EIS de una DSSC.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 25 Esquema del fotoelectrodo.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 26 Esquema del contraelectrodo.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 27 Absorbancia de Aristotelia chilensis en diferentes solventes.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 28 Absorbancia y picos de la Aristotelia chilensis en solvente de acetona.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 29 Absorbancia y picos de la Aristotelia chilensis en solvente de etanol.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 30 Absorbancia y picos de la Aristotelia chilensis en solvente de metanol.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 31 Absorbancia de la Spinacia oleracia en diferentes solventes.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 32 Absorbancia y picos de la Spinacia oleracia en solvente de acetona.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 33 Absorbancia y picos de la Spinacia oleracia en solvente de etanol.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 34 Absorbancia y picos de la Spinacia oleracia en solvente de metanol.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 35 Resumen de los gráficos Tauc para los distintos solventes de extracción de la Aristotelia chilensis.</i>	<i>116</i>

<i>Figura 36 Detalle del grafico Tauc para el solvente de etanol de la Aristotelia chilensis con el band gap calculado.</i>	118
<i>Figura 37 Resumen de los gráficos Tauc para los distintos solventes de extracción de la Spinacia oleracia.</i>	119
<i>Figura 38 Esquema de los niveles de energía mostrando la energía de Fermi entre TiO₂, N719 y del electrolito en el DSSC.</i>	121
<i>Figura 39 Resumen promedio de Jsc por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.</i>	125
<i>Figura 40 Resumen promedio de Voc por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.</i>	126
<i>Figura 41 Resumen promedio de FF por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.</i>	127
<i>Figura 42 Resumen promedio de Eficiencia por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.</i>	128
<i>Figura 43 Curvas de absorbancia a distinta molaridad de concentración de nitrato de plata.</i>	131
<i>Figura 44 Muestra el porcentaje aumento de sal de AgNO₃ necesita para la síntesis de nanopartículas de plata por distintas molaridades de concentración de nitrato de plata. La barra azul es una referencia de 75%.</i>	134
<i>Figura 45 Curvas de absorbancia a distinto porcentaje de extracto de maqui.</i>	135
<i>Figura 46 Curvas de absorbancia de Aristotelia chilensis y N719.</i>	136
<i>Figura 47 Curva de absorbancia para películas de dióxido de titanio y celdas co-sensibilizadas con colorante de N719 más nanopartículas de plata.</i>	138
<i>Figura 48 Figura TEM de las nanopartículas de plata.</i>	139
<i>Figura 49 Frecuencia de partículas de plata.</i>	140
<i>Figura 50 Curvas J-V de las celdas co-sensibilizadas con nanopartículas de plata.</i>	141
<i>Figura 51 Resumen de grafico Nyquist para celdas con rutenio y nanopartículas de plata.</i>	150
<i>Figura 52 Resumen de grafico Bode para celdas con rutenio y nanopartículas de plata.</i>	151
<i>Figura 53 Absorbancia en solvente de los extractos de maqui y maqui con puntos cuánticos de ZnO.</i>	152
<i>Figura 54 Absorbancia en solvente de los extractos de rutenio N719 y rutenio con puntos cuánticos de ZnO.</i>	153
<i>Figura 55 Imagen TEM de puntos cuánticos de ZnO.</i>	154
<i>Figura 56 Imagen TEM de puntos cuántico de ZnO.</i>	155
<i>Figura 57 Grafico de densidad de corriente.</i>	156
<i>Figura 58 Grafico de voltaje de circuito abierto.</i>	157
<i>Figura 59 Grafico de factor de forma.</i>	158
<i>Figura 60 Grafico de eficiencia.</i>	159
<i>Figura 61 Grafico de densidad de corriente de punto cuántica de ZnO con extracto de maqui.</i>	160
<i>Figura 62 Grafico de densidad de corriente de punto cuántica de ZnO con extracto de rutenio.</i>	161
<i>Figura 63 Resumen grafico Nyquist de punto cuántica de ZnO con extracto de maqui.</i>	163
<i>Figura 64 Resumen grafico Nyquist de punto cuántica de ZnO con extracto de rutenio.</i>	164
<i>Figura 65 Resumen grafico Bode de punto cuántica de ZnO con extracto de maqui.</i>	165
<i>Figura 66 Resumen grafico Bode de punto cuántica de ZnO con extracto de rutenio.</i>	166
<i>Figura 67 Resumen grafico Nyquist de bajo frecuencia con celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).</i>	170
<i>Figura 68 Resumen grafico Nyquist de alta frecuencia con celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).</i>	171
<i>Figura 69 Resumen grafico Bode con fase 1 por celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).</i>	173
<i>Figura 70 Resumen grafico Bode con fase 2 por celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).</i>	174

Tablas

Tabla 1 Lista de antocianinas presentes en la <i>Aristolelia chilensis</i>	59
Tabla 2 Cinética de transferencia de electrones en una DSSC	70
Tabla 3 Resumen de los picos de absorbancia de la <i>Aristolelia chilensis</i> para los tres solventes de extracción	109
Tabla 4 Resumen de los picos de absorción de la <i>Spinacia oleracea</i> para los diferentes solventes	114
Tabla 5 Resumen de los parámetros de banda de energía prohibida (E_g) para los diferentes solventes de la <i>Aristolelia chilensis</i>	117
Tabla 6 Resumen parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con <i>Aristolelia Chilensis</i> expuestas a 0 horas de exposición UV.	124
Tabla 7 Resumen parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con <i>Aristolelia chilensis</i> expuestas a 1 horas de exposición UV.	124
Tabla 8 Resumen parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con <i>Aristolelia chilensis</i> expuestas a 2 horas de exposición UV.	125
Tabla 9 Resumen FWHM y Pico Principal a distinta molaridad de nitrato de plata.....	132
Tabla 10 Resumen de a distinta molaridad de nitrato de plata	133
Tabla 11 Nomenclatura de las celdas solares de DSSC co-sensibilizado con NP de Ag	140
Tabla 12 Promedio de los parámetros fotovoltaicas de las celdas solares co-sensibilizadas con nanopartículas de plata	143
Tabla 13 Ensayo mediciones fotovoltaico por las celdas solares de Ru-0.....	144
Tabla 147 Ensayo mediciones fotovoltaico por las celdas solares de Ru-1,25	145
Tabla 15 Ensayo mediciones fotovoltaico por las celdas solares de Ru-1,75.....	146
Tabla 16 Resumen de parámetros de impedancia por las celdas DSSC co-sensibilizado con nanopartículas de plata	147
Tabla 17 Picos máximos en extracto de maqui y rutenio.....	153
Tabla 18 Resumen de características fotovoltaica por las celdas construido con punto cuánticos de ZnO.....	162
Tabla 19 Resumen de parámetros de impedancia por las celdas construido con punto cuánticos de ZnO.....	167
Tabla 22 Resumen características de impedancia de las celdas solares con PC y PE con iluminación	169
Tabla 23 Resumen características de impedancia de las celdas solares con PC y PE en oscuridad	170

Introducción

La generación de energía (Singh, y otros, 2024) (Guo, y otros, 2023) es uno de los retos científicos y tecnológicos más importantes del siglo XXI. La búsqueda de una vida sostenible ha desencadenado en el desarrollo de distintas tecnologías de producción de energía en el mundo. Entre las que se encuentran las de producción de fuentes de energía renovables (Xu, Yang, Li, Jiang, & Rehman, 2024) (Mirza, Anderson, Seadon, & Brent, 2024) (Chen & b, 2024), hidráulica, solar (Mehrez, Maaoui, & Najjari, 2024) (Ukoba, Yoro, Eterigho-Ikelegbe, Ibegbulam, & Jen, 2024), eólica y geotérmica y las fuentes de energía no renovables (Tudorică, Bucur, Panait, Oprea, & Bâra, 2024) como el petróleo, el gas natural y carbón mineral. La demanda mundial de energía está aumentando rápidamente debido al crecimiento demográfico y económico. Se espera un aumento de alrededor del 90% en la demanda para 2035. A pesar de todo esto, alrededor de 1.300 millones de personas en todo el mundo o alrededor del 18% de la población mundial todavía carecen de acceso a la electricidad. El sistema energético actual depende en gran medida de los combustibles fósiles y su combustión representa el 90% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero. Se debe mantener un valor de 450 ppm de concentración equivalente de dióxido de carbono (CO₂) de gases de efecto invernadero en la atmósfera para cumplir con el acuerdo de París de 2°C. Pero ya hemos superado el nivel de 523 ppm de CO₂ equivalente y las emisiones siguen aumentando. Al mismo tiempo, las emisiones globales también se pueden reducir a la mitad para 2050 si

nos adherimos a la generación de energía limpia utilizando las tecnologías existentes y emergentes. También se necesita una transformación fundamental en la forma en que producimos, entregamos y consumimos energía.

Una tecnología considerada limpia es la energía solar fotovoltaica (FV) (Maka & Chaudhary, 2024). Dentro de estas una de las que destacan son las celdas solares sensibilizadas con colorantes o DSSC (Conradie, 2024) (Prakash & Janarthanan, 2023), ya que estas son estructuralmente simples para construir, los materiales utilizados son generalmente de bajo costo y no necesitan una infraestructura sofisticada. Las DSSC tienen características únicas en comparación con otras celdas solares, además de ser de bajo costo de fabricación, se pueden hacer flexibles, tienen varios colores, se hacen translúcidas y tienen la capacidad de funcionar incluso en condiciones de luz difusa.

Una DSSC típica consiste en un sustrato de vidrio de un óxido conductor transparente (TCO) que generalmente puede ser de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) (Niedzwiedzki, Unny, Kandregula, & Ramanujam, 2022) u óxido de estaño dopado con indio (ITO) (Zatirostami, 2020), un semiconductor ecoamigable que generalmente es dióxido de titanio (TiO_2) (Ninan, Varghese, & Balachandran, 2024) nano cristalino sensibilizado con un colorante o tinte que puede ser natural (Mahajan, Prajapat, Dhonde, Sahu, & Shirage, 2024) o sintético (Muddassir, Alarifi, Abduh, & Afzal, 2021), un mediador redox que es un electrolito (Belessiotis, Antoniadou, Ibrahim, Karagianni, & Falaras, 2022)

que contiene un par redox y un contraelectrodo (Visnupriya, Prabavathi, & Vijayakumar, 2024) que generalmente es de platino.

Objetivos de la tesis

- Aumentar la eficiencia, rendimiento, y vida útil de celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales (DSSC). Utilizar las tintas naturales que son extraídos de fuentes frescas de vegetales de la región como *Spinacia oleracia* (SC), *Aristotelia chilensis* (AC). Los componentes fotosensibles extraídos del alga *Gracilaria chilensis* (GC) fueron conseguidos del Departamento de Bioquímica y Biomolecular para esta parte de la investigación.
- Además, utilizar colorante sintético de base de rutenio llamado N719, que se utilizó para comparar nuestros dispositivos construidos.
- Como las nanopartículas de metales muestran los efectos de plasmon, las nanopartículas de plata (Ag) fueron utilizadas en la construcción de DSSC.
- Estas nanopartículas fueron sintetizadas adoptando la ruta verde con los extractos natural como agente reductor.
- Por otro lado, puntos cuánticos muestran el efecto confinamiento, por lo tanto, también utilizamos puntos cuánticos de óxido de zinc (ZnO) en la construcción de DSSC.

Objetivos específicos

- Extracción de colorantes naturales presente en *Spinacia oleracia* (SC), *Aristotelia chilensis* (AC), *Gracilaria chilensis* (GC) con distintos solventes.
- Caracterización óptica de los colorantes extraídos para tener mejor tinta para sensibilizar el DSSC.
- Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata con síntesis verde utilizando el tinte extraído, como agente reductor.
- Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de óxido de zinc (ZnO).
- Desarrollo del dispositivo de DSSC con tintas extraídas individualmente y co-sensibilizadas con nanopartículas de plata, primero. Después co-sensibilizado con puntos cuánticos de óxido de zinc.
- Caracterización óptica, eléctrica y de impedancia de las celdas solares construidas.
- Buscar métodos, diseñar y desarrollar rutas para mejorar la eficiencia y rendimiento del dispositivo construido.

Estado del arte

En 1837, Daguerre hizo las primeras imágenes fotográficas, Fox Talbot siguió con el proceso de haluro de plata en 1839, y el arte de la fotografía avanzó tan rápidamente que eventos del siglo XIX como la Guerra de Crimea, la Guerra Civil estadounidense o la apertura del Canal de Suez están vívidamente documentados por fotografías. Aunque el arte de formular emulsiones fotográficas solo se convirtió en ciencia con el análisis teórico del proceso realizado por Gurney y Mott en 1938 (Gurney & Mott, 1938) hubo un progreso empírico constante en el conjunto la sensibilidad de las emulsiones fotográficas, de las que se carecía particularmente para la luz roja y de espectro medio. Esto ahora se puede saber que es debido a la naturaleza semiconductor de los haluros de plata utilizados en fotografía, cuyos intervalos de banda oscilan entre 2,7 eV y 3,2 eV y cuya foto respuesta es despreciable para longitudes de onda superiores a 460 nm. Se observó, que la gelatina utilizada como medio de soporte para los haluros alcalinos modifica significativamente la sensibilidad de la película. Recién en el siglo pasado se demostró que un compuesto organosulfurado presente en la gelatina de piel de ternera era la responsable (James, 1977). Ahora se sabe que su efecto es inducir una nanoestructura de sulfuro de plata en cada grano. Este se puede considerar como la primera sensibilización en una hetero unión semiconductor. Aún más significativo fue el trabajo de Vogel. Desde 1873 (West, 1974) investigo la sensibilización de las emulsiones de haluros de plata con colorantes, encontrando que la foto respuesta se extendía

significativamente al rojo, incluso al infrarrojo, haciendo posible una película "pancromática" de amplio espectro en blanco y negro. Posteriormente, desarrollo como fotografía en color. Mientras tanto, el efecto fotoeléctrico era un foco de interés científico. Su historia es paralela a la de la fotografía, siendo reportada por Becquerel (Becquerel, 1839). El concepto de mejora del colorante fue trasladado de la fotografía al efecto fotoeléctrico por Moser (Moser, 1887) utilizando colorante eritrosina en electrodos de haluro de plata. Lo que fue confirmado por Rigollot en 1893 (Rigollot, 1893).

En 1839, el científico francés Edmond Becquerel descubrió el efecto fotovoltaico a la edad de 19 años. Se dio cuenta de que cuando los electrones estaban en un estado excitado en una banda de conducción, podían moverse libremente a través de un material, creando así una corriente. Pero esto no fue ampliamente reconocido hasta que Einstein explico sobre el efecto fotoeléctrico, de cual finalmente recibió el premio Nobel en 1921. El primer panel solar fue inventado por Charles Fritts en 1883, donde cubrió una fina capa de selenio con una extremadamente fina capa de oro. Las celdas resultantes tenían una eficiencia eléctrica de conversión de solo alrededor del 1%. Este invento supuso el lanzamiento de un movimiento para la producción de energía solar.

La era solar comenzó en 1950 cuando los científicos del Laboratorio Bell se centraron en los desarrollos fotovoltaicos (*Photovoltaic*, PV) y comenzaron a utilizar silicio para producir células solares. Este avance se atribuye a Daryl Chapin, Calvin Fuller y Gerald

Pearson, que produjeron una eficiencia de solo el 4%. Este avance llevó al gobierno de los EE. UU. a invertir más dinero en la tecnología de células solares. En las décadas de 1960 y 1970, la producción de paneles solares fue posible, pero la desventaja era que era demasiado costosa para los consumidores principales. Pero los científicos continuaron desarrollando tecnología de energía solar para reducir el costo. Con el auge de los semiconductores en 1941, Russel S Ohl describió un proceso de formación de lingotes de silicio que condujo a la primera celda de unión PN. Ohl cortó una sección del lingote, incluidas las partes superior, barrera e inferior, y adjuntó electrodos a las porciones superior e inferior, produciendo la primera celda solar de silicio.

En la década de 1950, el mundo tenía menos de un vatio (1W) de células solares que alimentaban equipos eléctricos. Con avances y en un 50 año de continuo descubrimiento y desarrollo de silicio y otros materiales fotovoltaicos aun en curso, hoy en día los paneles solares proporcionan electricidad a millones de casas en todo el mundo, alimentan edificios, satélites y proporcionan energía limpia.

Generaciones fotovoltaicas

Las celdas solares se pueden clasificar en cuatro generaciones hasta el momento. La primera generación de fotovoltaica se basa en células solares mono y policristalinas de silicio (Si) y galio arsénico (GaAs). En 1954, el laboratorio de Bell anunció por la primera vez la invención de las células solares de Si con una eficiencia del 8%. Estas células solares se consideraban más eficientes en ese momento. Aunque mostraban la mayor eficiencia, eran muy costoso, porque necesitaban infraestructuras especiales, por lo que su coste de fabricación era elevado. Esto llevó a la búsqueda de materiales y métodos alternativos que fueran asequible, lo que también condujo a la introducción de células solares de segunda generación.

Las células solares de segunda generación se denominan generalmente células solares de película delgadas. Se componen principalmente de silicio amorfo (a-Si), selenio de cobre, indio y galio (CIGS) (Akinoglu, Tuncel, & Badescu, 2021) y telurio de cadmio (CdTe). Aunque los materiales pertenecientes a las celdas solares de segunda generación mostraron rentabilidad, no son ecológicos y el dispositivo fabricado muestra inestabilidad y baja eficiencia. Además, no fueron eficaces para aplicaciones a la escala industrial. Con el tiempo se avanzaron en la tecnología fotovoltaica que llevaron a la evolución de las células solares de tercera generación.

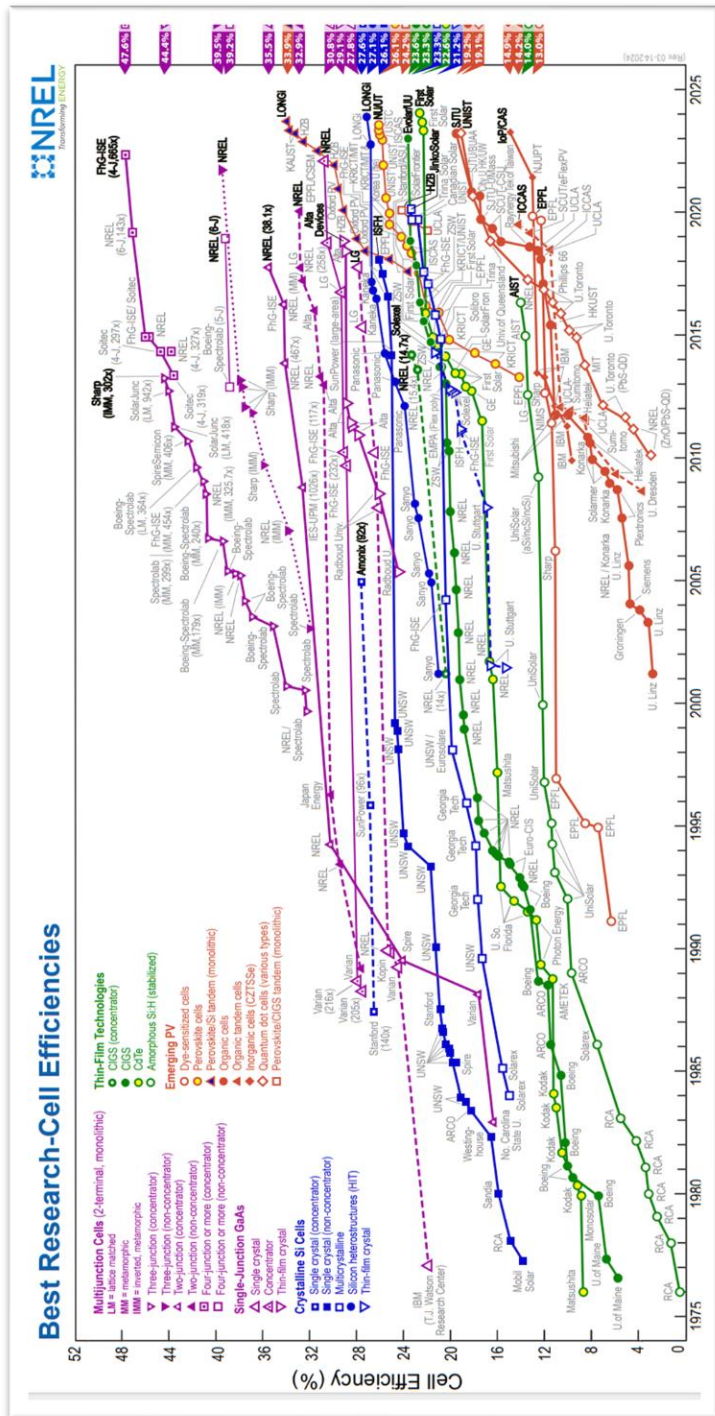


Figura 1. Análisis detallado de las eficiencias de las diferentes generaciones de celdas solares junto con su cronograma histórico.

Las células solares de tercera generación ofrecieron varias variaciones de diseño, a través de células solares sensibilizadas por tinte (DSSC), células solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSC), células solares orgánicas (OSC) y células solares de perovskita (PSC). Figura 0 muestra las eficiencias de las celdas con su cronograma hasta nuestros días. La ventaja de DSSC es su capacidad para trabajar con luz difusa. De manera similar, los PSC son más barato para fabricar y han mostrado una alta eficiencia de conversión de fotones a electrones. Además, se pueden producir mediante técnicas de fabricación sencillas y con materiales económicos. Las células solares basadas en puntos cuánticos son duraderas, tienen alta eficiencia y ofrecen capacidad de sintonización. Pero algunos tipos de QDSSC, como los puntos cuánticos de selenio de cadmio (CdSe), el sulfuro de plomo (PbS), etc., son altamente tóxicos y representan una amenaza para el ecosistema. Figura 1 muestra las proyecciones de eficiencia y costo calculado por cada una de las generaciones. La búsqueda por células solares cada vez más eficientes y estables impulsó el desarrollo de células solares de cuarta generación, la última tecnología en que estamos en. (Conibeer, 2007).

Las células solares de cuarta generación combinan todos los beneficios de las células solares de generaciones anteriores, porque son más baratas, tienen estructuras flexibles y ofrecen una alta estabilidad. Gracias a los materiales nanoestructurados utilizados. También se les llama células solares híbridas por su capacidad de incorporar una amplia gama de materiales y tecnologías.

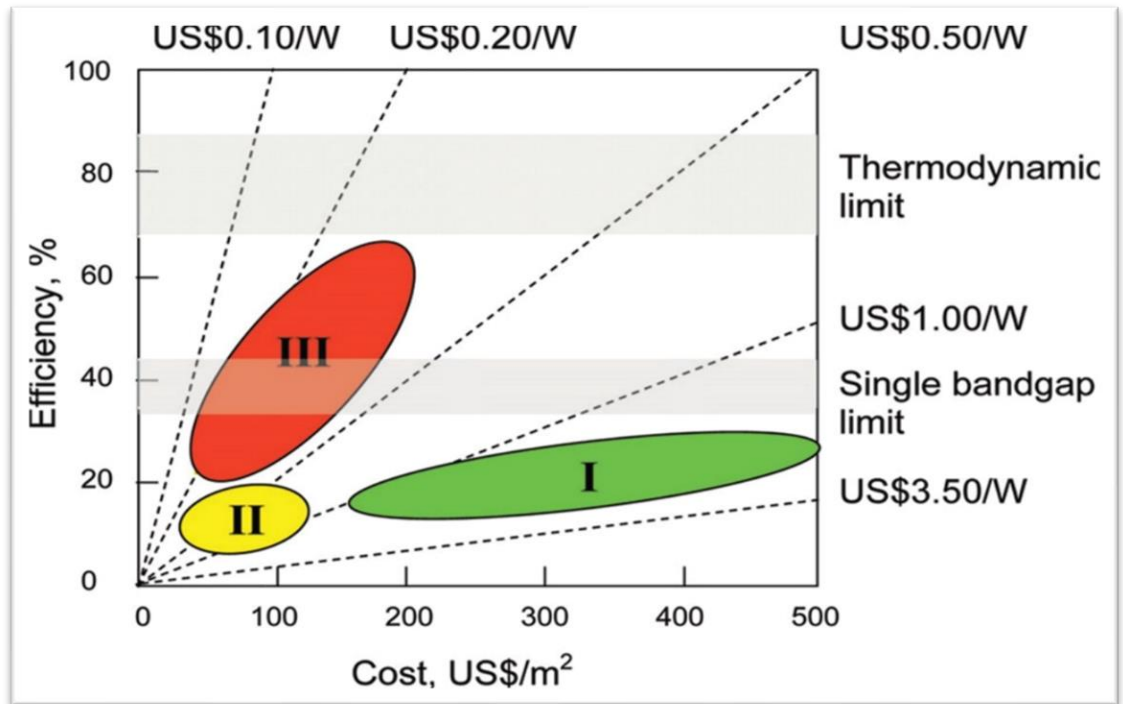


Figura 2 Proyecciones de eficiencia y costos para tecnologías fotovoltaicas de primera (I), segunda (II) y tercera generación (III) (basadas en obleas, películas delgadas y películas delgadas avanzadas, respectivamente).

Primera generación

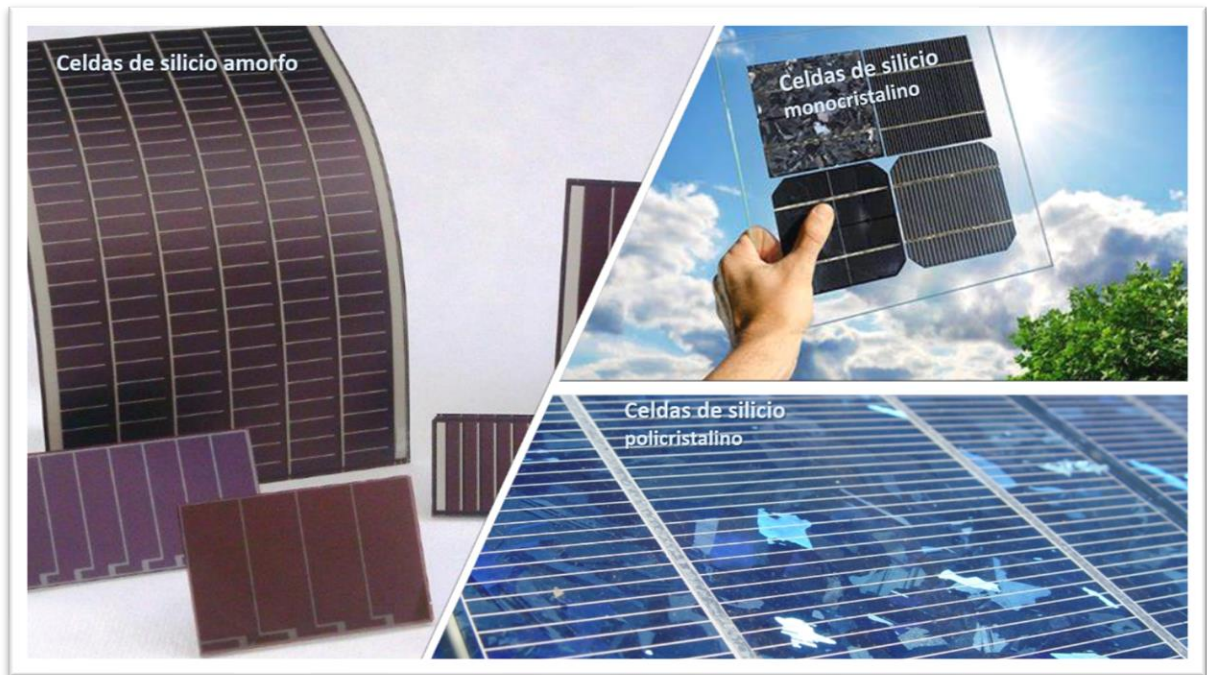


Figura 3 Celdas solares de primera generación.

Las primeras celdas solares estaban basadas en silicio, a nivel comercial son las celdas solares más eficientes. La celda solar de silicio fue la primera desarrollada en 1954 por el laboratorio Bell y reportó una eficiencia de conversión de energía del 6% (Chapin & Fuller, 1954). Las celdas solares de silicio (Figura 3), son uno de los sistemas más eficientes en términos de módulos fotovoltaicos de una sola celda debido a su fácil disponibilidad y su abundancia en la superficie terrestre.

Los tres tipos de celdas solares cristalinas se pueden clasificar según el tipo de silicio utilizado y según cómo se fabrican las obleas de Si:

- Silicio amorfo o a-Si (Deka, Sunaniya, & Agarwal, 2023)
- Monocristalina o Mono c-Si (Shehata, y otros, 2023)
- Policristalina o Poli p-Si (Suhail, y otros, 2022)

Segunda generación



Figura 4 Celdas solares de segunda generación.

Las celdas solares de segunda generación también se conocen como de película delgada, Figura 4, debido a la especificidad, y comparándolas con las basadas en c-Si de primera generación, se encuentra que el grosor de este tipo de celda solar es de unos pocos micrómetros. De esta tecnología hay 4 desarrolladas comercialmente:

- Silicio amorfo o a-Si
- Cadmio telurio CdTe (Xie, Yang, Zhang, & Wu, 2024)
- Cobre-indio-Selenio CIS (Qi, y otros, 2022)
- Cobre-indio-Galio-Selenio CIGS (Kafashan & Bahrami, 2024)

Las celdas solares basados en silicio amorfo se han utilizado para fabricar muchos dispositivos electrónicos, como calculadoras y otros dispositivos pequeños (Sharma, Chuhadiya, Kamlesh, Himanshu, & Dhaka, 2023).

Tercera generación

La tercera generación de células solares (Muchuweni, Mombeshora, Martincigh, & Nyamori, 2024) se refiere a un conjunto de tecnologías emergentes que buscan mejorar la eficiencia y reducir el costo de la conversión de energía solar en electricidad. Figura 5 muestra algunos de celdas solares de tercera generación.

Algunas de las tecnologías más prometedoras en esta generación son:

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) utilizan un colorante fotosensible que absorbe la luz y genera corriente eléctrica. Estas células pueden tener una alta eficiencia, pero su estabilidad y durabilidad aún son limitadas (M. Okutan, 2024).

Celdas solares orgánicas: Las células solares orgánicas están hechas de materiales orgánicos, como polímeros conductores y moléculas orgánicas pequeñas. Estas células tienen la ventaja de ser flexibles y baratas de producir, lo que las hace adecuadas para su uso en grandes áreas (Abrar U. Hassan, 2023).

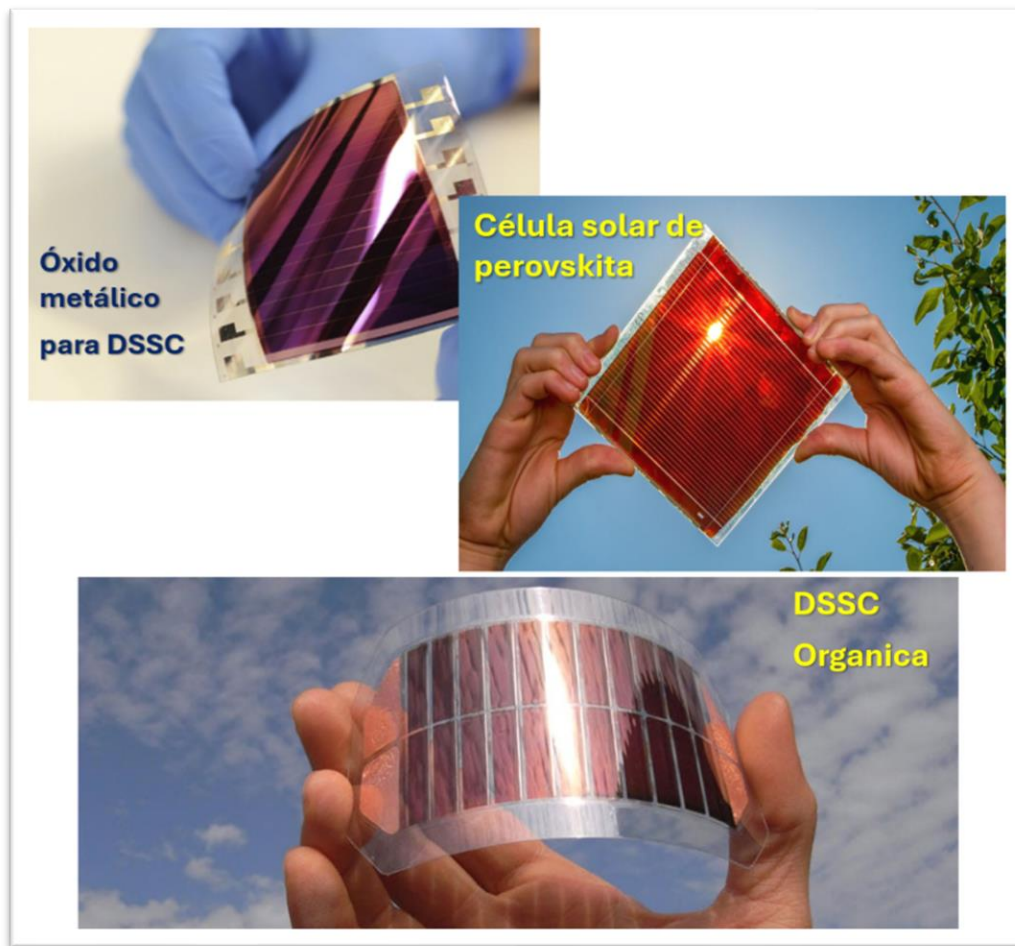


Figura 5 Celdas solares de tercera generación

Celdas solares de perovskita: Las células solares de perovskita están hechas de materiales cristalinos que tienen una estructura similar a la del mineral de perovskita. Estas células tienen la ventaja de tener una alta eficiencia, lo que las hace prometedoras para aplicaciones comerciales (M. Rekha, 2023).

Celdas solares de puntos cuánticos: Las células solares de puntos cuánticos utilizan nano cristales de semiconductor que pueden sintonizarse para absorber diferentes longitudes

de onda de la luz solar depende de su tamaño. Estas células tienen la ventaja de ser flexibles y ligeras, lo que las hace adecuadas para aplicaciones en dispositivos móviles (Liguo Jin, 2022).

Cuarta generación

Las investigaciones están explorando las propiedades excepcionales de todas las variantes antes mencionadas de la tecnología de células solares para explotar nuevas propiedades en este campo, y el futuro de esta tecnología radica en la formación de células solares de uniones múltiples que se componen de diferentes capas de los materiales deseables. Pueden ser combinaciones de células solares que conduzcan a la formación de células solares de heterounión que muestren propiedades fotovoltaicas mejoradas o que tengan mejores características en comparación con sus homólogas individuales; como una célula solar de heterounión de PSC basadas en puntos cuánticos, con nanomateriales de dos dimensionales (2-D), DSSC basadas en puntos cuánticos de grafeno y sensibilizadores orgánicos para DSSC (Fatima Rehman), como mostraba en Figura 6.

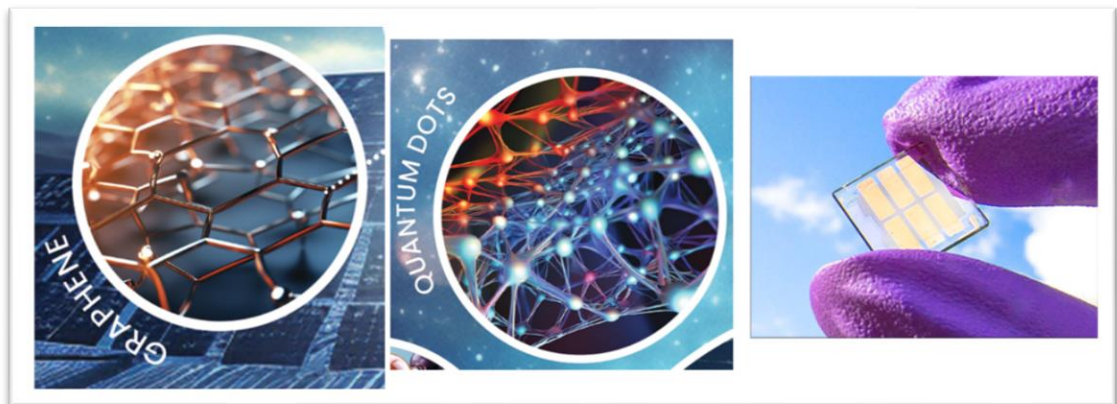


Figura 6 Celdas solares de cuarta generación.

Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC)

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) construidas con tintes naturales poseen ventajas insustituibles en aplicaciones energéticas. Las principales razones son su rendimiento, tintes ambientalmente benignos, rendimiento impresionante con luz difusa, producción de energía ecológica e integración versátil de productos solares. Aunque las DSSC que utilizan tintes naturales como sensibilizadores tienen muchas ventajas, pero se sufren de poca eficiencia en comparación con las celdas solares de silicio.

DSSC es una celda solar de tercera generación que limita los riesgos ambientales al mínimo con beneficios económicos. Fue fabricado por primera vez en 1991 por el profesor Gratzel y sus colaboradores con un concepto de trabajo similar a la fotosíntesis de las plantas. Sus cualidades atractivas son que son baratas, libres de contaminación, compactas, ligeras y simples. DSSC es una celda solar de película delgada que se basa en un proceso fotoelectroquímico.

Componentes de DSSC

La estructura general de una DSSC consta de los siguientes componentes principales. El primer componente es el sustrato sobre el cual se construye el fotoelectrodo, el segundo componente es el contraelectrodo y el tercer componente es el electrolito, como mostrado en Figura 7.

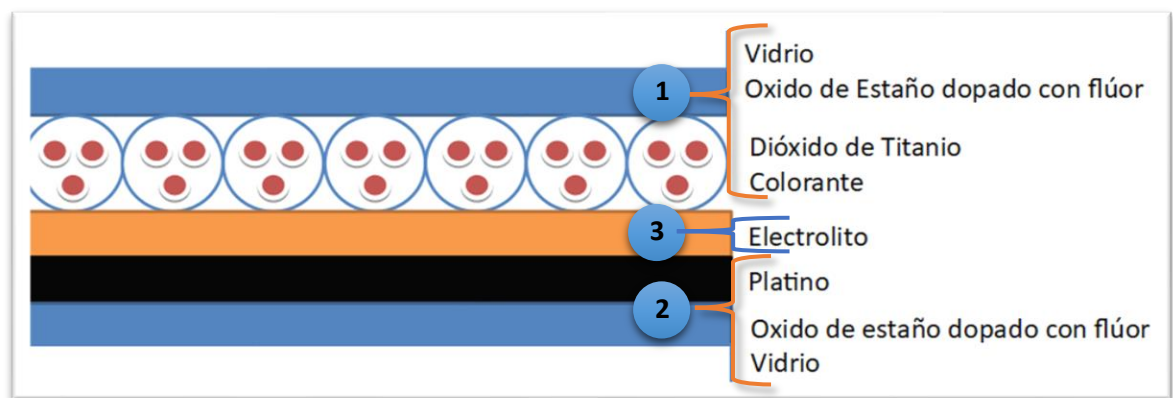


Figura 7 Esquema de una DSSC construida

La ventajas y desventajas de DSSC

Las DSSC son fácilmente escalables en consecuencia existe una alta aceptación como una alternativa más ecológica como se describe a continuación:

Ventajas

- Rendimiento con luz difusa y en varios colores.
- Una mayor aceptación como alternativa eco-amigable.
- Comparativamente fácil de escalar.

- Flexibilidad en su aplicación, menos afectación por temperaturas elevadas o no disponibilidad de luz directa.
- Mejor relación precio-rendimiento.

Desventajas

- Necesita mayor superficie para un rendimiento equivalente.
- Los electrolitos no son muy compatibles con el medio ambiente y no poseen un reemplazo comercial.
- El costo de los materiales como el platino para el contraelectrodo y el rutenio para el tinte y que aún no han sido reemplazados comercialmente.

Sustrato

El sustrato utilizado convencionalmente en DSSC es el vidrio con cubrimiento de óxido conductor transparente de estaño dopado con fluoruro (FTO) o de indio (ITO).

Debido a sus propiedades de conducción y resistencia de hoja estable a la temperatura, a menudo se sugiere utilizar FTO en la fabricación de DSSC, Cornelia Sima et al. mostraron que una DSSC de ITO presentaba una eficiencia PCE de 2,24%, mientras que una con las mismas características, pero de FTO presentaba una eficiencia PCE de 9,6% (Sima, Constantin, & Stefan, 2010).

Limpieza del sustrato

En la literatura se habla de la limpieza de los sustratos en dos aspectos, en la resistencia de los sustratos y en cómo afecta a la eficiencia de conversión (PCE).

Katrin Gossen et al. estudiaron el efecto de limpiar sustratos de FTO con distintos solventes como agua, acetona, isopropanol y etanol. Ellos encontraron que la resistencia de los sustratos FTO disminuía en el caso de limpiarlos con agua o etanol y aumentaba en el caso de lavarlos con acetona o isopropanol (Gossen & Ehrmann, 2019).

Venumadhav More et al. encontraron que realizar un tratamiento térmico de 450 °C a las películas de aumentaba la adhesión de este al FTO y aumentaba la fotocorriente (J_{sc}) aumentando con esto la eficiencia de las celdas solares (More, Shivade, & Bhargava, 2016).

Fotoelectrodo

Muhammad Shakeel Ahmad et al. indican que el fotoelectrodo es la columna vertebral de una DSSC, por lo que su material, forma y tamaño deben seleccionarse cuidadosamente y optimizarse con los otros componentes. Un fotoelectrodo ideal debe tener las siguientes características clave:

- Una gran área superficial para mejorar la capacidad de captación del colorante.
- Debe facilitar la transferencia rápida de electrones desde el colorante al circuito externo y la inyección rápida de electrones desde el colorante.
- El tamaño del poro debe diseñarse cuidadosamente para facilitar la difusión óptima del colorante y el electrolito.
- Debe tener una alta resistencia a la foto corrosión.
- Debe tener la capacidad de absorber y dispersar la luz solar para un funcionamiento eficiente del colorante.
- Debe ser un buen aceptor de electrones.
- Debe tener un contacto óptimo de la interfaz con las moléculas de colorante y con la capa conductora en el sustrato.

Con estas características, un fotoelectrodo funcionaría idealmente y brindaría la máxima eficiencia de conversión de fotones (Ahmad, 2017).

La opción más preferida para la fabricación de DSSC es el dióxido de titanio (TiO_2) ya que es químicamente estable bajo radiación visible (Luque & Hegedus, 2003) además es un fotoelectrodo estable en condiciones extremas de operación, económico, fácil de obtener y seguro (Nayaran, 2012). Una de las condiciones más importantes que cumple el TiO_2 es el hecho de que el estado excitado de los electrones del colorante coincide con el borde de la banda de conducción del TiO_2 , lo que facilita la inyección de electrones desde la molécula del colorante al semiconductor (Olea, 1999).

Nayab Abdul Karim et al. nos indican que el rendimiento del fotoelectrodo depende del área superficial, la morfología y la pureza de los óxidos metálicos. Una película convencional de TiO_2 posee una alta transparencia, pero tiene una baja eficiencia de captación de luz o LHE debido a la escasa dispersión de la luz dentro de la película (Karim, 2019).

Las películas de TiO_2 con un tamaño de partícula más grande muestran un área superficial más baja y viceversa (Chou, 2007). Las películas con partículas de gran tamaño proporcionan una superficie pequeña para la absorción del colorante, lo que en última instancia reduce la luz absorbida por el fotoelectrodo sensibilizado, lo que da como resultado una baja fotocorriente en la celda. Por otro lado, las películas compuestas por partículas más pequeñas muestran una mayor cantidad de límites de grano que deben superar los electrones inyectados por las moléculas de colorante excitadas, lo que aumenta la probabilidad de atrapamiento de electrones (Gregg, 2004).

El fotoelectrodo de trabajo en nuestro caso está conformado por un sustrato de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor FTO, a este se le deposita una película delgada de dióxido de titanio TiO_2 mediante la técnica de depósito "**Doctor Blade**", luego de ser dejada secar a temperatura ambiente esta se sinteriza a 450 °C durante 30 minutos.

Contraelectrodo

El contraelectrodo cumple 3 funciones en una DSSC:

- El material depositado sobre el sustrato actúa como catalizador y acelera la reacción de reducción.
- Proporciona electrones para la regeneración del mediador de transporte de carga o electrolito.
- Los electrones del circuito externo se encuentran en el contraelectrodo y luego se inyectan en la celda.

Los parámetros fotovoltaicos de las DSSC dependen en gran medida del material del contraelectrodo y de su actividad catalítica.

Para obtener eficientes DSSC, se debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Alta actividad catalítica.
- Buena conductividad.
- Resistencia a la corrosión contra electrolitos.
- Buena adherencia con el sustrato.

- Buena alineación del nivel de energía con el electrolito.

(Kim, 2006) El platino (Pt) se considera un material ideal para una DSSC eficiente, porque posee una alta actividad catalítica, conductividad eléctrica y estabilidad. Fang et al. investigaron el efecto del espesor de la película de Pt en los sustratos, encontraron que el grosor de la película influye significativamente en la conductividad del contraelectrodo (Fang, 2004).

Electrolito

El electrolito es un componente clave de todas las DSSC. Funciona como un portador de carga que recoge electrones en el cátodo y transporta los electrones de vuelta a la molécula del colorante. En términos de eficiencia de la celda, el electrolito más utilizado es el de la pareja redox yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-) en una matriz orgánica, generalmente acetonitrilo. Sin embargo, existen propiedades intrínsecas indeseables que son inherentes a un electrolito líquido que afectan significativamente la durabilidad a largo plazo y la estabilidad operativa del dispositivo. Por ejemplo, no solo la fuga del solvente orgánico causará contaminación ambiental, sino que también la evaporación de iones de yodo volátiles aumentará la resistencia interna general al reducir la concentración de portadores de carga. Para superar estas desventajas se han estudiado electrolitos no tradicionales como líquidos iónicos, en estado sólido y cuasi-sólido.

Sensibilizadores en general

El colorante juega un rol importante en la absorción y conversión de la luz en electricidad (Ludin, 2014). La eficiencia de las DSSC depende principalmente del tipo de colorante que se utiliza como sensibilizador. Los factores que influyen en la selección del colorante incluyen;

- El espectro de absorción del colorante,
- La transferencia de carga del colorante al TiO_2 y el anclaje del colorante a la superficie del TiO_2 (Luo, 2009).
- Los colorantes se pueden clasificar en colorantes naturales y sintéticos.
 - Los sintéticos a su vez se pueden clasificar en colorantes complejos metales (Metal complexes, MC) y
 - Colorantes orgánicos libres de metales (Organic and metal free, OMF, natural sensitizers).

Requerimientos para un buen sensibilizador

Para obtener una DSSC eficiente, un sensibilizador debería tener los siguientes requerimientos

- El sensibilizador debe poseer un grupo de anclaje, que debe permitir su absorción química sobre el óxido mesoporoso. La mayoría de los sensibilizadores desarrollados poseen anclajes de ácido carboxílico y fosfonico.
- Para una regeneración eficiente del tinte, el potencial de oxidación del sensibilizador debe ser mayor que el potencial de oxidación de la pareja redox que inmediatamente lo regenera. La regeneración eficiente implica dos órdenes de regeneración más rápida que la recombinación de carga con un sensibilizador fotooxidado.
- El potencial de oxidación en estado excitado del sensibilizador debe ser más catódico que el borde de la banda de conducción del titanio.
- El espectro de absorción para un sensibilizador debe ser intenso para absorber la mayor parte de la luz en una delgada capa de titanio mesoporoso sensibilizado. Aproximadamente se desean coeficientes de extinción de más de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, los sensibilizadores con coeficientes de extinción más bajos todavía funcionan bien cuando una capa mesoporosa más gruesa se utiliza.
- Para un récord de una DSSC, un sensibilizador debe absorber todos los fotones hasta 940nm, que implica energías de orbital molecular ocupado más alto

(*Highest occupied molecular orbital*, HOMO] y orbital molecular desocupado más bajo [*Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO]. Así para este sensibilizador, la sobretensión necesaria para una regeneración e inyección de carga eficientes debe ser excepcionalmente pequeña.

- Para un sensibilizador eficiente, el HOMO y el LUMO, deben estar espacialmente separados, con el LUMO cerca de la parte de la molécula con el grupo de anclaje y el HOMO en la parte más alejada de la superficie del óxido. La cercanía del LUMO a la superficie de óxido es ventajosa para la inyección de carga eficiente, mientras que un HOMO lejos de la superficie del semiconductor es útil por dos razones. En primer lugar, es necesario obstaculizar la tasa de recombinación de carga con el sensibilizador fotooxidado, y, en segundo lugar, aumenta la visibilidad de un hueco para el donante de electrones en el electrolito.

Sensibilizadores naturales

Para los DSSC, la selección de sensibilizadores juega el papel principal a la hora de decidir la eficiencia del dispositivo. En este contexto, los tintes naturales han ganado mucha atención como sensibilizadores potenciales debido a sus orígenes renovables y ecológicos. Los tintes naturales para DSSC se extraen de hojas, flores y cáscaras de frutas. Al ser renovables y biodegradables, los tintes naturales tienen ventajas sobre sus homólogos sintéticos, ya que son mucho menos costosos. Además, los tintes naturales no contienen metales ni iones metálicos raros, tóxicos o inorgánicos. Los investigadores han explorado fuentes de plantas y frutas para determinar su potencial como sensibilizadores de células solares.

La literatura reciente explora configuraciones de DSSC empleando diversos sensibilizadores, incluidos compuestos naturales como cianina, antocianina, tanino, clorofila, betalaínas y carotenoides, entre otros. Las plantas se pueden dividir en diferentes categorías según su tipo y familia. Es importante saber qué tipo de plantas se están utilizando, si es un arbusto, un árbol o una hierba y a qué familia pertenece. Debe tenerse en cuenta que no todas las plantas que están disponibles se pueden utilizar para el proceso de fabricación, ya que el tinte extraído de estas plantas debe tener propiedades de absorción para un espectro en particular, uniéndose al semiconductor TiO_2 . La selección también debe basarse en la disponibilidad de la planta. No es prudente usar plantas exóticas o raras ya que causaría un sobre consumo del recurso.

Los pigmentos presentes en las plantas son de primordial importancia, ya que son responsables de la absorción, estabilidad, anclaje con otros materiales y de la degradación celular que afecta el rendimiento general de una DSSC. El espectro de absorción de un pigmento se decide por su estructura molecular.

A continuación, se detallan 5 principales pigmentos contenidos en plantas:

Antocianinas

La antocianina, por ejemplo, exhibe una banda de absorción de amplio espectro visible debido a las transiciones de transferencia de carga desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Este pigmento soluble en agua y no tóxico está muy extendido en varios tejidos vegetales, que incluyen frutas, verduras y flores.

Los principales pigmentos de las flores son las antocianinas y la aurona, que son responsables de la absorción de la luz visible. Así, da color rosa, rojo, naranja, escarlata, púrpura, azul y negro azulado a las flores debido a las antocianinas, mientras que las auronas proporcionan un color amarillo (Kumara, 2015). La antocianina contiene grupos auxocromos como los grupos carbonilo (enlace $-COOH$) e hidroxilo (enlace $-OH$) que brindan la capacidad de absorber la luz en un rango de energía visible de la luz solar. Por lo tanto, estos grupos auxocromos se pueden unir a los sitios de $Ti(IV)$ de la superficie

del TiO_2 a favor de la transferencia de electrones desde la molécula de antocianina a la banda de conducción de TiO_2 . Figura 8 muestra los detalles de antocianina.

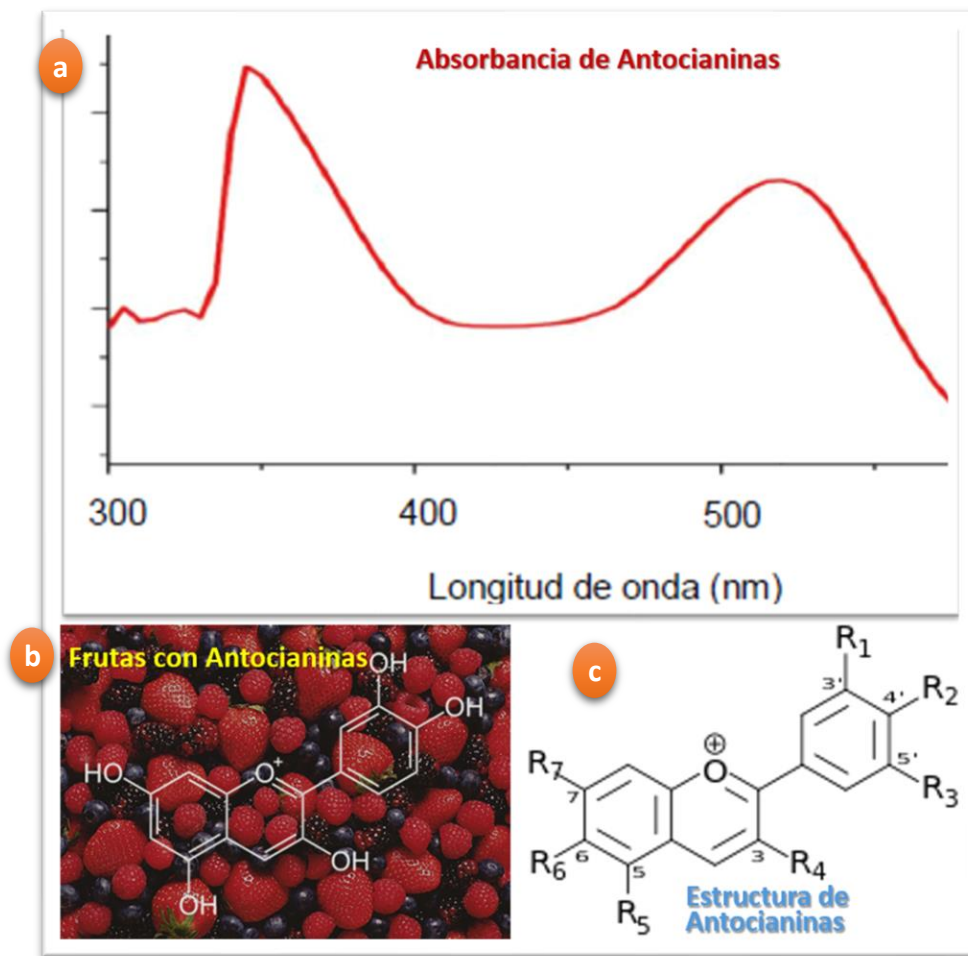


Figura 8 Detalles de antocianinas (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene antocianinas (c) la estructura antocianina.

Betalainas

La betalainas es un pigmento soluble en agua que se puede encontrar en raíces, frutos, pétalos de flores, hojas y tallos (Giuseppe Calogero, 2010). Tiene un grupo funcional de *COOH* para unirse con la estructura de *TiO₂*. Las betalainas pueden absorber la luz en región visible y actúan como protectores solares y antioxidantes. En un ambiente ácido, puede proporcionar una fuerte absorción en el rango de 400-600 nm debido a la combinación de colores de betaxantinas amarillo-naranja y betacianinas rojo-rosa o rojo-purpura. El pigmento rojizo-purpura betanina, también conocido como betacianina que se obtiene de la remolacha tiene una absorbancia máxima a 535nm con una absorción molar de $65.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La betacianina también se puede encontrar a partir de flores de buganvillas e higo chumbo o, en la mayoría de los casos, coexistiendo con otro colorante de betaxantina amarillo o naranja. Figura 9 muestra los detalles de betanina.

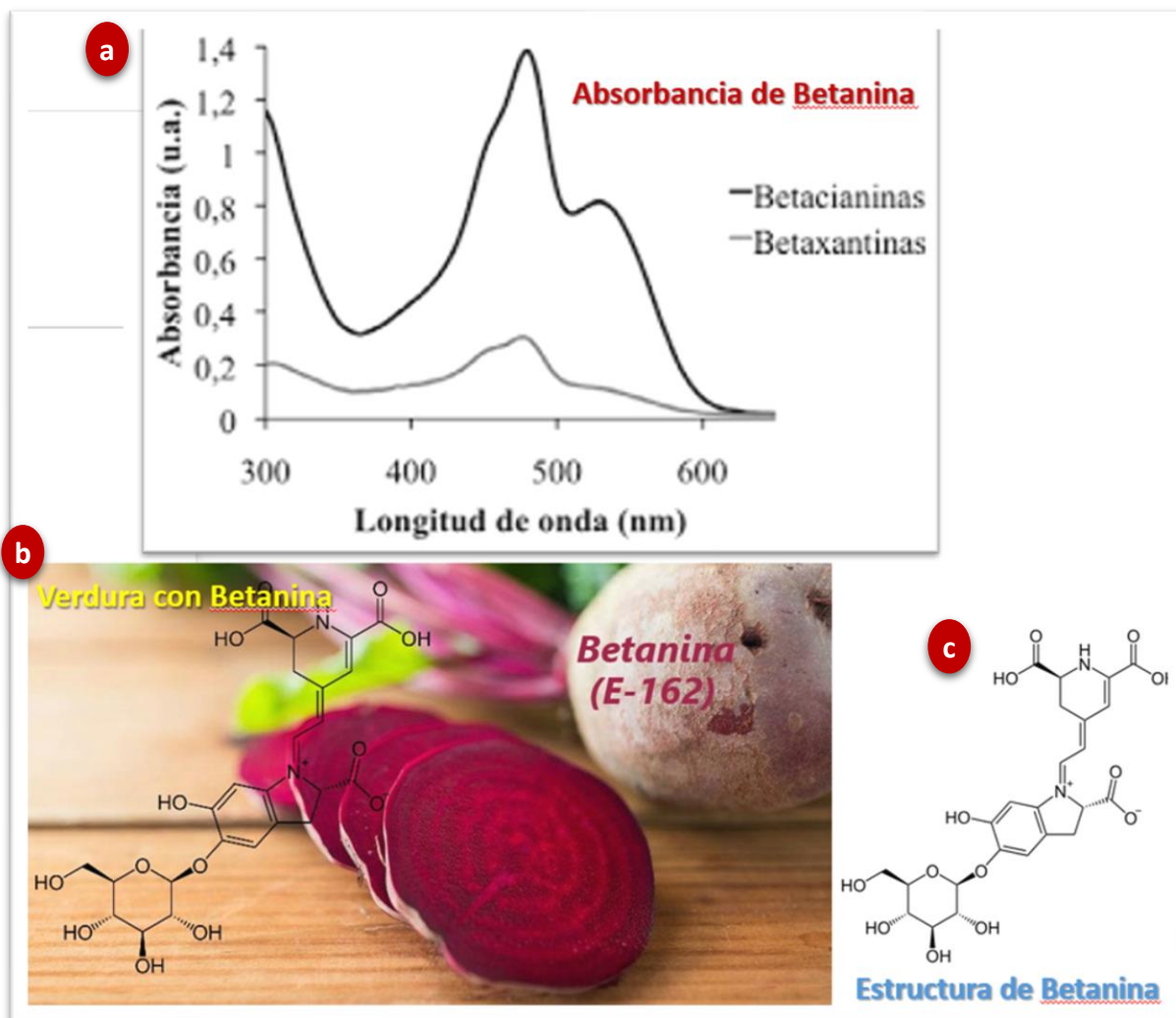


Figura 9 Detalles de betanina (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene betanina (c) la estructura betanina

Carotenos

El caroteno tiene más de 600 miembros que son los responsables de proporcionar los colores rojo, amarillo y naranja a las flores y frutos (Shalini, 2015). Los carotenos se reportan como pigmentos captadores de luz y tienen funciones importantes en la protección de la fotosíntesis donde complementan las clorofilas a través de reacciones redox. Además, los compuestos de caroteno constan de ocho unidades isoprenoides y tienen un gran potencial como recolectores de energía y sensibilizadores para la aplicación de DSSC. La presencia de extractos naturales como alcoholes y ácidos orgánicos ayudan en la adsorción de colorantes, evitan la recombinación de electrolitos disminuyen la acumulación de colorantes en las DSSC (Ludin, 2014). Figura 10 muestras los detalles de carotenoides.

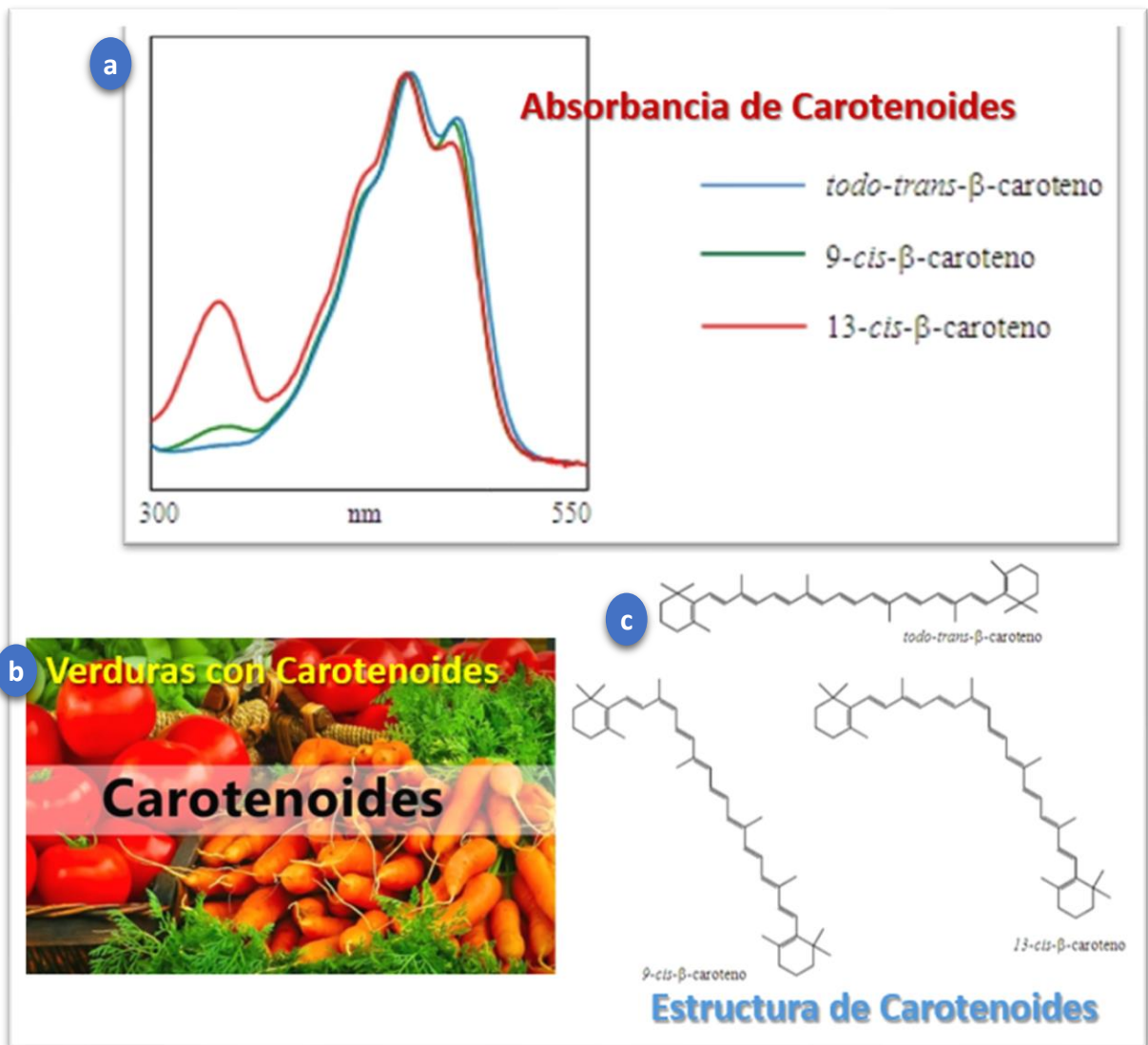


Figura 10 Detalles de carotenoides (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene carotenoides (c) la estructura carotenoides.

Clorofilas

La clorofila es un pigmento verde que se encuentra en las hojas de las plantas verdes, las algas y las cianobacterias. Puede absorber luz de longitudes de onda rojas, azules y violetas. Las clorofilas se emplean como sensibilizadores en los DSSC debido a su capacidad para absorber luces azules y rojas. Tiene máxima absorción a 670nm (Omar, 2020). La recolección eficiente de energía luminosa y la transducción de esa energía para la fotosíntesis son las funciones principales de la clorofila y se logran principalmente por sus propiedades espectrales. Los dos tipos principales de clorofilas son la clorofila 'a' y la clorofila 'b'. Las clorofilas y sus derivados se emplean como sensibilizadores en DSSC debido a su tendencia a absorber la luz azul y roja (Davies, 2004). Figura 11 muestras los detalles de clorofilas.

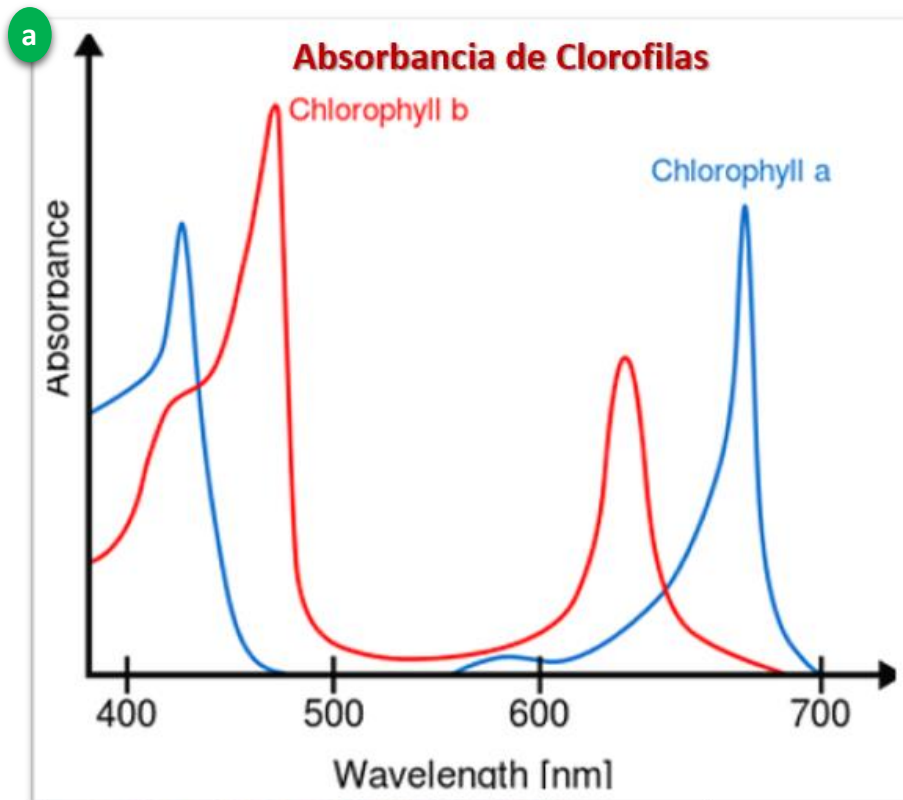


Figura 11 Detalles de clorofilas (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene clorofilas (c) la estructura clorofila.

Flavonoides

Es el término que describe una gran colección de colorantes naturales que incluyen un marco de carbono $C_6 - C_3 - C_6$. Las estructuras químicas de los flavonoides consisten en flavonoles, flavonas, flavanonas, isoflavonas, neoflavonas, catequinas, antocianinas, auronas y chalconas que varían según su estado de oxidación, número y orientación de los grupos hidroxilo y metoxi en los dos anillos de benceno. La pigmentación flavonoide está determinada por las estructuras primarias y secundarias de los flavonoides, el nivel de pH y las estructuras de auto asociación de las interacciones inter e intramoleculares. Es importante tener en cuenta que no todos los flavonoides con las mismas estructuras químicas pueden absorber la luz visible. Ciertas moléculas de pigmento específicas serán energizadas por la luz visible porque se requiere baja energía para perder los electrones de las moléculas flavonoides y excitarlas de HOMO a LUMO. Por lo tanto, donará un protón y se absorberá rápidamente a la superficie de TiO_2 y reemplazar el contraión $-OH$ del sitio tetrahidrúrico de titanio. Figura 12 muestra los detalles de flavonoides.

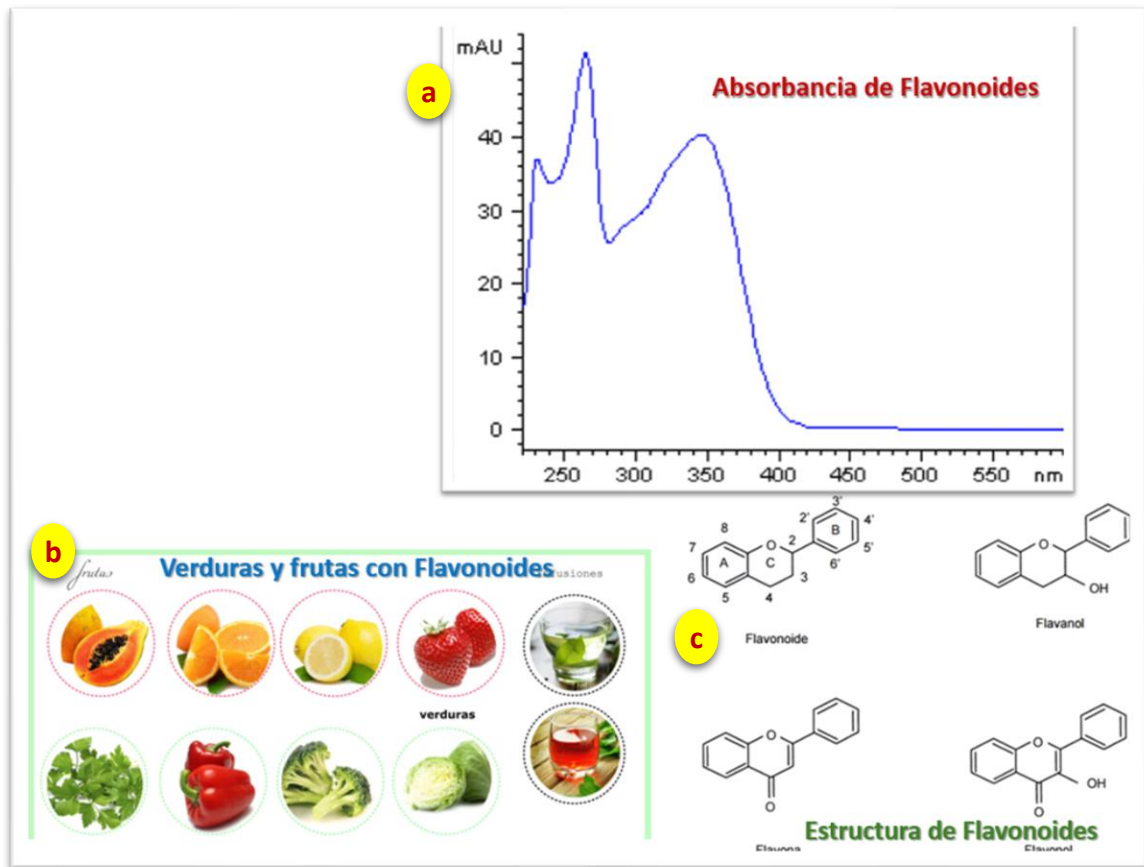


Figura 12 Detalles de flavonoides (a) Espectro absorbancia (b) los bayos rojos cual contiene flavonoides (c) la estructura flavonoides.

Colorantes de la espinaca

La espinaca (figura 13) o *Spinacia oleracea* es una planta anual, que botánicamente significa que es un vegetal que germina, florece y sucumbe a lo largo de un año y es una especie dioica, que aquella en la que hay individuos machos y hembras, pertenece a la familia de las amarantáceas.



Figura 13 Hojas de espinaca.

Es rica en nutrientes y posee varios antioxidantes, que es una molécula capaz de retardar o prevenir la oxidación de otras moléculas, mientras que la oxidación es una reacción química de transferencia de electrones de una sustancia a un agente oxidante.

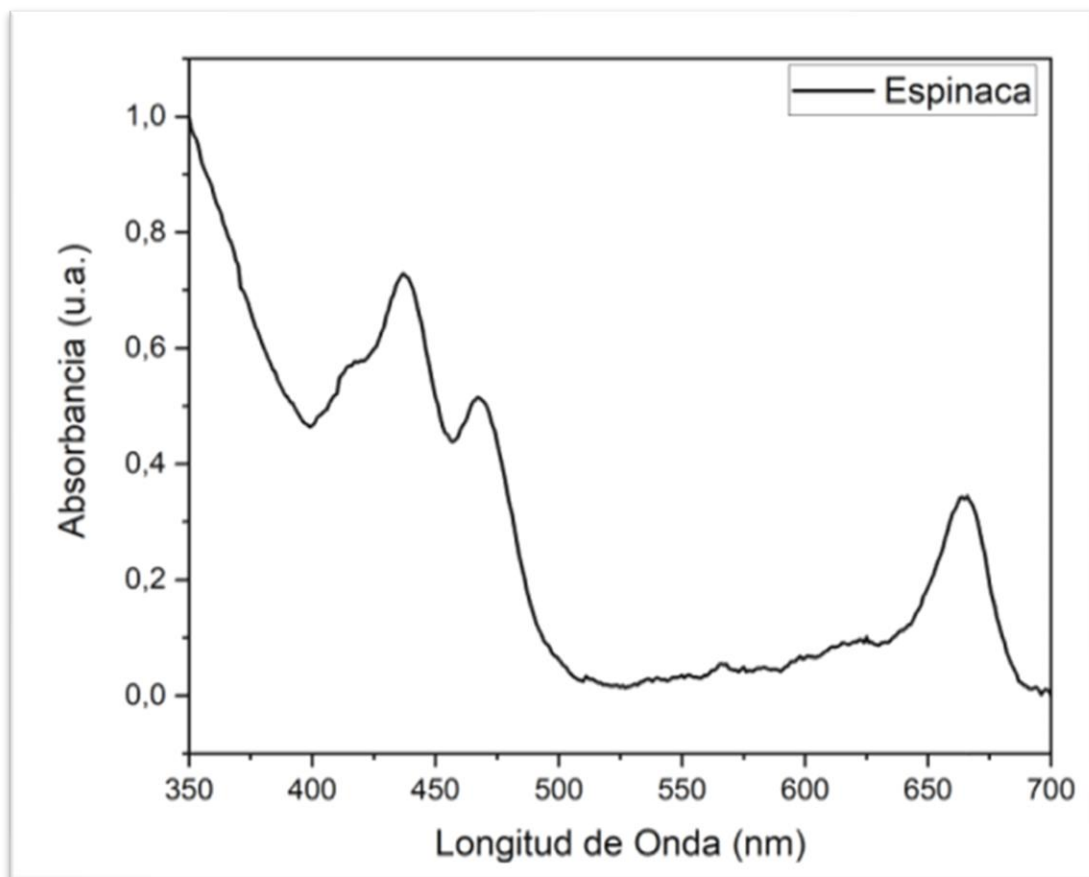


Figura 14 Espectro de absorción de la *Aristotelia chilensis*.

A pesar de que se reconoce que la espinaca es rica en clorofila, también contiene β -caroteno y muy poca cantidad de xantofilas y carotenoides, presentes al mismo tiempo.

En la Figura 14, se muestra el espectro de absorción del colorante natural extraído de la espinaca en el rango de longitud de onda de luz visible 350-700 nm. La clorofila tiene dos

picos principales de absorbancia que están en los 440 nm y a los 662 nm. La clorofila a y b presentes en el extracto se complementan entre sí en la absorción de la luz solar (Syafinar, 2015) (Al-Alwani, 2015) (Ananth, 2014).

Colorantes de la *Aristotelia chilensis*

La *Aristotelia chilensis* (Figura 15) o maqui, es una especie botánica de planta fanerógama o que produce semillas de la familia de las elaeocarpaceas, nativa de Chile.



Figura 15 Bayas de *Aristotelia chilensis*.

Es un pequeño árbol dioico, siempre verde.

Tiene una fruta pequeña comestible, astringente, purpura/negra bien conocida como una fuente excepcionalmente rica en antocianinas y antioxidantes naturales (Leyrer J. , 2016) (Leyrer J. , 2018). Ellos realizaron un análisis de cromatografía HPLC para determinar el contenido de antocianinas.

(Escribano-Bailón, 2006) estudio antocianinas presentes en el maqui y encontró mediante cromatografía HPLC resultados similares a (Leyrer J. , 2016). Cuanto mayor sea la concentración de antocianinas en el extracto, mayor será la capacidad de absorción del colorante (Leyrer J. , 2016). En la Figura 16 se muestra el espectro de absorción del maqui en el rango Ultravioleta-Visible (UV-Vis), de el podemos observar que su máxima absorción esta entre los 450-600 nm con una absorbancia máxima a los 520 nm.

Tabla 1 Lista de antocianinas presentes en la Aristotelia chilensis

Antocianinas
delfinidina-3-sambubioside-5-glucoside
delphinidin-3,5-Diglucósido
cianidina-3-sambubioside-5-glucoside
delfinidina-3 sambubiosido
delfinidina-3-glucósido
cianidina-3-sambubiosido

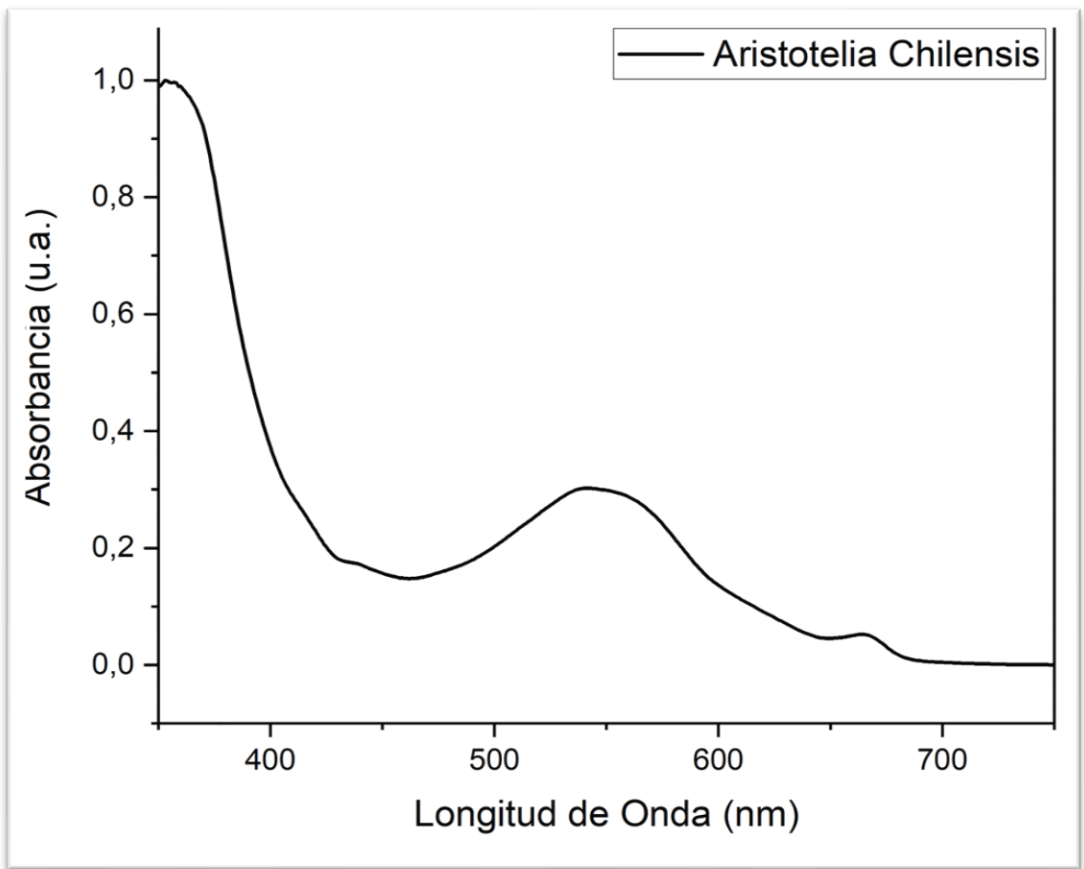


Figura 16 Espectro de absorbanca de la *Aristotelia chilensis*.

Colorante de alga *Gracilaria chilensis*

La *Gracilaria chilensis* (Figura 17) es un género de algas rojas o rodófitas. (Brain-Isasi, 2022) extrajeron ficobiliproteínas de la *Gracilaria chilensis*, encontrando ficoeritina y ficocianina con un pico de absorción a los 566 nm y a los 620 nm respectivamente.



Figura 17 *Gracilaria chilensis*.

Las tecnologías de extracción de colorantes naturales y los métodos básicos de extracción con solventes para la extracción de pigmentos de tintes se están explorando con diferentes partes de plantas y especies micro individuales o multicelulares.

La extracción de colorantes con estas opciones naturales generalmente se lleva a cabo con solventes como la acetona, metanol, etanol o en combinación con agua destilada, o ácidos, como el acético y el clorhídrico. Los métodos de extracción de pigmentos de algas deben ser técnicas de extracción asistidas con un enfoque en técnicas de extracción

verde o técnicas con un reducido requerimiento de solvente orgánico. Las técnicas de extracción dependen principalmente del pigmento y los disolventes utilizados están sujetos a la solubilidad de algún pigmento en particular.

En el protocolo de extracción entran en juego varios parámetros importantes, como el tiempo necesario para la extracción, el método de extracción y las condiciones de almacenamiento teniendo en cuenta la vida útil. Los tintes se pueden separar específicamente en pigmentos particulares, o los tintes se mezclan para mayor eficiencia. El tinte se verifica además para la eficiencia de extracción en términos de concentración / volumen de pigmentos o espectros de absorción.

Ese extracto extraído por un particular solvente fue probado para sensibilizar el fotoánodo. Por eso la parte del fotoánodo se sumerge en el tinte o se prueba cualquier técnica de recubrimiento específica como el recubrimiento por centrifugado. El tinte se puede utilizar además para la co-sensibilización con tinte sintético o natural, con cierto mantenimiento del pH y la temperatura. Además, se comprueba la estabilidad en horas y días para el rendimiento mientras se adjunta a la capa semiconductor compacta.

Los pigmentos de algas naturales tienen tres categorías (a) clorofilas, (b) carotenoides y (c) ficobilina. El aislamiento natural del pigmento es generalmente el tipo de disolvente dependiente ya que las clorofilas [a, b, c (c1, c2), d, e, f] y los carotenoides (carotenos y xantofilas) son insolubles en agua, mientras que las ficobilinas son solubles en agua. Las microalgas que son la principal fuente alternativa de pigmentos fotosintéticos para la

energía fotovoltaica han exhibido varias ventajas sobre las plantas, como la falta de requisitos de tierra cultivable, el alto rendimiento de biomasa, una mayor concentración de pigmentos por gramo de biomasa seca y un menor costo de producción de pigmentos.

Las macroalgas marinas y de agua dulce y las microalgas producen pigmentos, como clorofilas y pigmentos accesorios de carotenoides que absorben fuertemente la luz visible. La separación de carga impulsada por la luz se utiliza para identificar carotenoides excitantes de electrones en el centro de reacción (*Reaction Centre*, RC) del fotosistema, particularmente β -carotenoides (β -Car), zeaxantina, neoxantina, luteína y violaxantina.

Principio de operación de DSSC

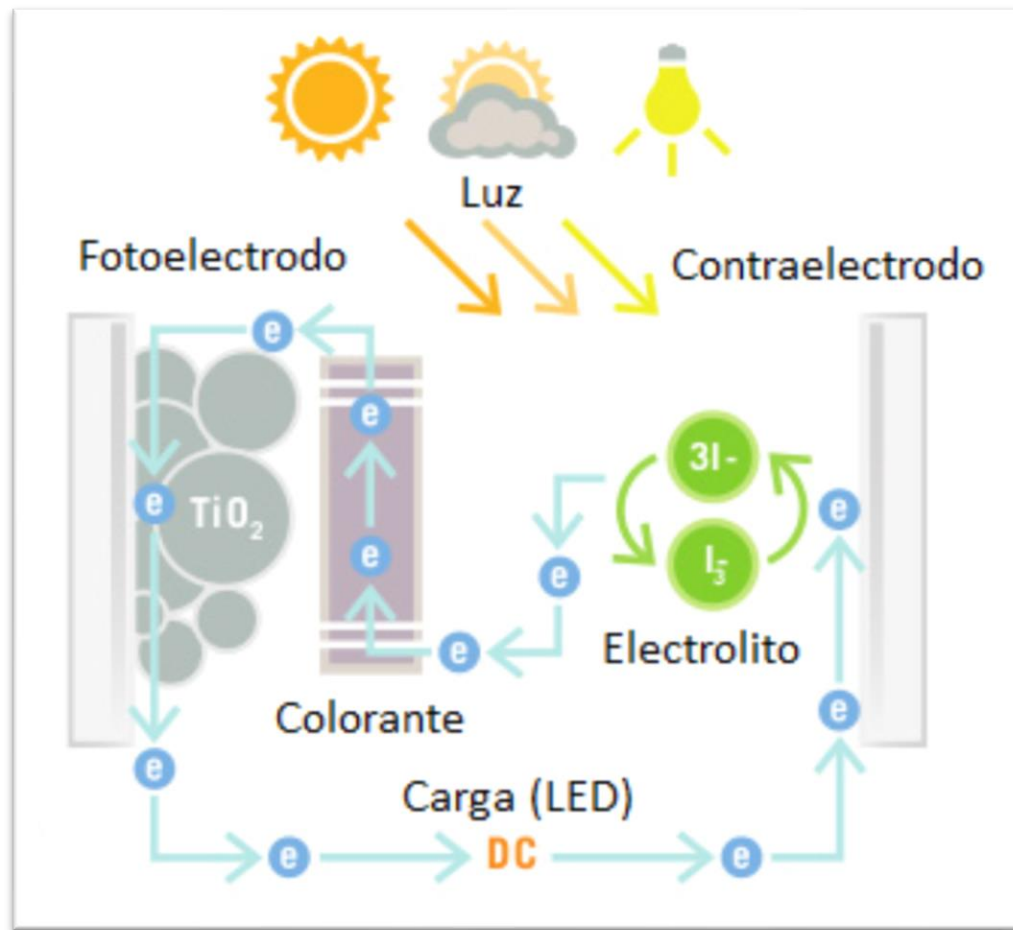


Figura 18 Esquema de una celda solar sensibilizada por colorante.

En la Figura 18 se ilustra una representación esquemática de una DSSC. El sistema este compuesto por cuatro elementos principales:

- I. Un fotoelectrodo formado por una capa de óxido mesoporoso de un semiconductor, por ejemplo, de TiO_2 depositada sobre un sustrato de vidrio conductor transparente.

- II. Una monocapa de colorante sensibilizador unido covalentemente a la superficie de la capa del óxido mesoporoso para recolectar luz y generar electrones excitados por fotones.
- III. Un electrolito que contiene un par redox en un solvente orgánico para recolectar electrones en el contraelectrodo y efectuar la regeneración del tinte.
- IV. Un contraelectrodo hecho de un sustrato de vidrio conductor recubierto de un catalizador.

Cuando la luz del sol incide sobre la celda solar, los sensibilizadores de colorante en la superficie de la película de TiO_2 se excitan y los electrones, a su vez, se inyectan en la banda de conducción del TiO_2 . Dentro de la película de TiO_2 , los electrones inyectados se difunden a través de la película mesoporosa hasta el ánodo y se utilizan para realizar un trabajo útil en la carga externa. Finalmente, para completar el ciclo, estos electrones son recogidos por el electrolito en el contraelectrodo que a su vez son absorbidos para regenerar el colorante sensibilizador.

Se puede obtener un mecanismo de transferencia de electrones eficiente en DSSC si el nivel de energía de cada componente está correctamente alineado. Por ejemplo, el nivel de energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del colorante debe ser mayor que la banda de conducción del TiO_2 . Mientras que la banda de conducción del TiO_2 debe estar por encima del potencial redox del electrolito. De manera similar, el potencial redox del electrolito debe estar por encima del nivel más alto del orbital molecular ocupado (HOMO) del colorante.

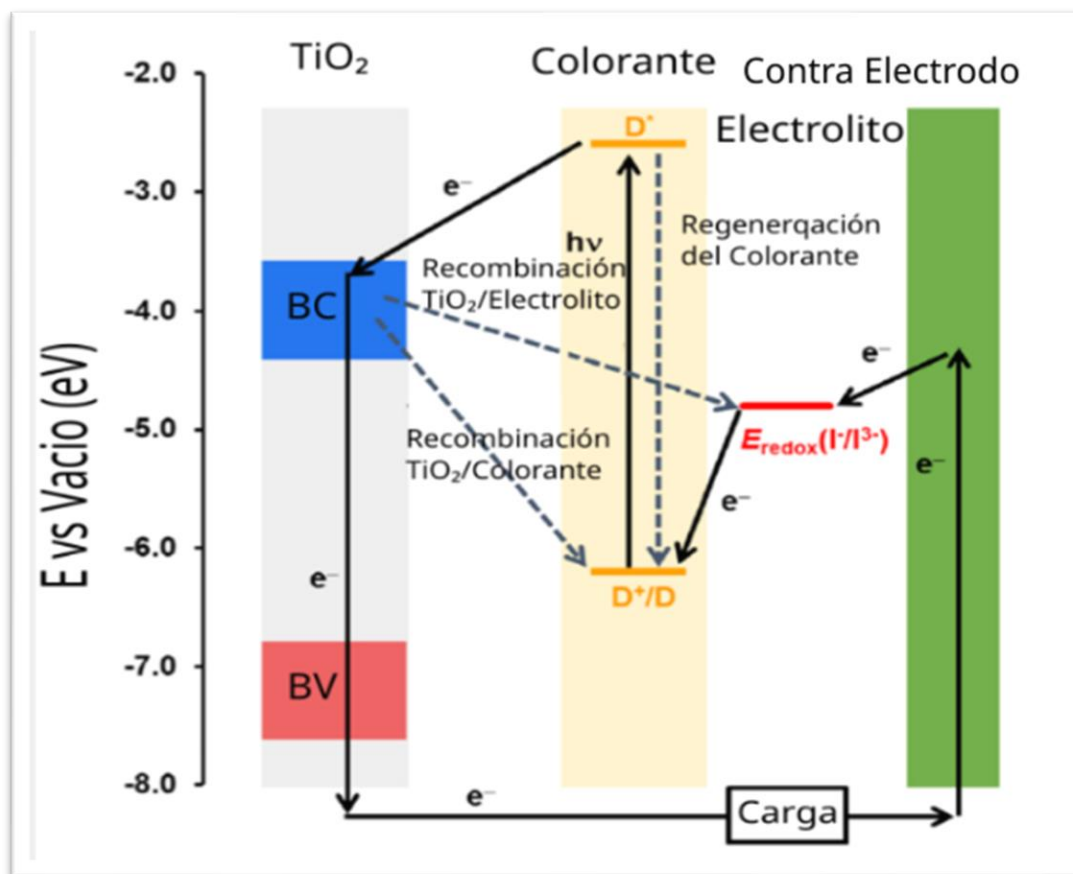


Figura 19 Mecanismo de transferencia de electrones y diagrama de niveles de energía para una DSSC.

En la Figura 19 se muestra el mecanismo de transferencia de electrones y diagrama de niveles de energía para una DSSC de TiO_2 sensibilizado con complejos de rutenio, una pareja redox de yoduro/triyoduro y un contraelectrodo de platino.

- **Foto excitación:** Después de la adsorción de un fotón por el sensibilizador (colorante), las moléculas del colorante cambian del estado fundamental S al estado excitado S^* o excitan un electrón del nivel HOMO al nivel LUMO a través de la siguiente reacción.



- **Inyección de electrones:** Luego, las moléculas del colorante excitadas inyectarán los electrones en la banda de conducción (*Conduction Band*, CB) del semiconductor, dejando así al colorante en un estado oxidado S^+ de la siguiente manera:



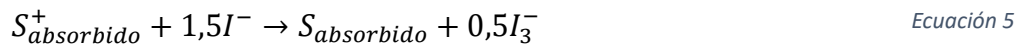
- **Generación de energía:** Los electrones inyectados se transmiten a través del semiconductor y finalmente, la energía eléctrica se transfiere a través del sustrato conductor, el circuito externo y el contraelectrodo.



- **Reducción del mediador redox:** Ion triyoduro (I_3^-) en el electrolito que obtiene un electrón se reducirá a I^- en el contraelectrodo. Así el ciclo regenerativo se completa.



- **Regeneración del colorante:** Al mismo tiempo, los colorantes oxidados, S^+ se desplaza al colorante en el estado fundamental S , causado por el electrón obtenido de I^- y así se completa el ciclo regenerativo.



- **Recombinación [con el colorante]:** Inyección de electrones en el TiO_2 con el colorante oxidado.



- **Recombinación [con aceptores]:** La recombinación de electrones inyectados en el TiO_2 con aceptores en el electrolito.



Cinética de transferencia de electrones

La clave para el proceso de conversión de energía en una DSSC es una separación de carga foto inducida en la interfaz del óxido de metal-colorante-electrolito. Es esencial que el electrón se mueva a través de la red hacia la capa de óxido conductor transparente antes de la relajación del colorante y la captación de electrones por parte del electrolito, si no lo hace ayudara a que se produzcan las reacciones de recombinación, lo que dará como resultado una menor eficiencia de foto conversión del dispositivo. Normalmente, los fotones incidentes excitan los electrones en la molécula de colorante (que queda atrapada dentro de la red de semiconductores) y este electrón es recogido por el semiconductor. Este sistema se llama unidad donante-puente-aceptor que tiene un cromóforo (*donante de electrones*) anclado en la nanopartícula semiconductor (*aceptor de electrones*) superficie con la ayuda de cualquier espaciador molecular y grupo funcional. Es importante que la banda de conducción (*banda aceptora de electrones*) del material semiconductor sea más baja que el orbital molecular desocupado inferior (LUMO) del sensibilizador para una inyección eficiente de electrones desde el sensibilizador (Anderson, 2004).

En la Tabla 2 se enumeran las cinéticas típicas de transferencia de electrones para una DSSC estándar (Martinson, 2008).

Tabla 2 Cinética de transferencia de electrones en una DSSC

Proceso	Tiempo medio
Inyección	150 [ps]
Relajación	12 [ns]
Recombinación	1 [μs]
Transporte de carga	100 [μs]
Intercepción de carga	1 [ms]

La reacción de recombinación de carga entre el tinte y los electrones foto inyectados se produce en una escala de tiempo de microsegundos. La cinética electrónica estándar, como se muestra en la Tabla 2, parece favorable a la inyección de electrones, pero las nanopartículas presentan varios defectos; es decir, defectos en la interfaz de *TiO₂/electrolito*, límites de grano y/o defectos de volumen y estados superficiales (como los estados de energía generados por debajo de la banda de conducción) que impiden el transporte de electrones y promueven reacciones de recombinación (Anderson, 2004).

Efecto plasmónico de nanopartículas metálica

El efecto plasmónico superficial fue descubierto por primera vez por Faraday durante su estudio de las nanopartículas de metal coloidal en 1857 (Faraday, 1857), que se describen como oscilaciones coherentes de ondas electromagnéticas que se propagan que se propagan a lo largo de la superficie de un conductor, los plasmones de superficie localizados (*Localized Surface Plasmon, LSP*) y los polaritones de plasmones de superficie (*Surface plasmon polaritons, SPP*) son dos tipos de excitación de plasmones de superficie (*Surface plasmon, SP*), que generalmente se aplican en las celdas solares. Los LSP están relacionados con las oscilaciones colectivas de electrones confinados localmente por nanoestructuras metálicas, tomando como ejemplo una nanopartícula metálica esférica, los plasmones de partículas se excitan cuando la frecuencia de los fotones incidentes coincide con la frecuencia de resonancia de la nanopartícula.

La polarizabilidad de una nanopartícula esférica se puede expresar como;

$$P = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad \text{Ecuación 8}$$

donde a es el diámetro de la nanopartícula, y ε y ε_m son las constantes dieléctricas del medio circundante y de la nanopartícula metálica respectivamente. De la ecuación 8, se puede concluir que el valor de P alcanza su máximo cuando ε_m igual a -2ε , lo que resulta en una condición de resonancia. Debido a que los plasmones excitados están localizados y no pueden propagarse dentro de la nanopartícula, este proceso se conoce como

resonancia de plasmones de superficie localizados (*Local Surface Plasmon Resonance*, LSPR). Una característica única de los LSP es la mejora local del campo electromagnético debido a los fuertes efectos de resonancia, lo que resulta en una concentración de luz efectiva. Los SPP como otro tipo de SP excitados son oscilaciones colectivas de ondas electromagnéticas en la interfaz metal-dieléctrico, como se. El campo electromagnético de un SPP está confinado en la superficie de la nanopartícula con la mejora del campo eléctrico perpendicular a la superficie metálica. La integración de nanopartículas plasmonicas en celdas solares para mejorar su rendimiento es una de las estrategias prometedoras para maximizar la capacidad de absorción de la luz solar de los dispositivos, que se basa principalmente en la mejora plasmónico de la absorción/dispersión de la luz a través de nanoestructuras en los dispositivos. El LSPR de una nanopartícula puede inducir atrapamiento o dispersión de la luz, así como la mejora del campo cercano del campo electromagnético, que depende del material de la partícula, el tamaño, la forma y su entorno. Para hacer uso del efecto plasmónico de las nanoestructuras, los investigadores han incorporado muchos tipos de nanopartículas metálicas, incluyendo nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag), con diferentes tamaños, formas y estructuras, en la capa de transporte o en la capa activa de las celdas solares para mejorar el rendimiento de los dispositivos.

Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos (Savisha Mahalingam, 2021) son nano cristales semiconductores que tienen propiedades ópticas y electrónicas únicas debido a su pequeño tamaño y estructura de banda electrónica cuántica.

Estos cristales tienen un tamaño de algunos nanómetros, lo que significa que sus dimensiones son comparables con la longitud de onda de la luz visible, lo que les permite emitir y absorber luz en una variedad de colores cuando se excitan con luz o corriente eléctrica.

Los puntos cuánticos se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo pantallas de alta resolución, paneles solares, diagnóstico médico y terapia, etiquetas de seguimiento celular, y en la mejora de la eficiencia de los diodos emisores de luz (*Light emitting diode*, LED).

El progreso de la nanotecnología ha comenzado a beneficiar revolucionarios en una variedad de campos, incluidas las tecnologías fotovoltaicas emergentes. En la fabricación de celdas solares las diferentes partes de estas se benefician de la aplicación de diversas estructuras de nanomateriales, como nano-esferas, nano-conos, nano-domos, nano-pilares y nano-flores. Estos son útiles como nano materiales tridimensionales (3D), mientras que los nano-prismas, nano-placas, nano-laminas y nano-paredes son útiles como nanomateriales bidimensionales (2D). Los nano-cables, nano-varillas, nano-tubos,

nano-cinturones, nano-cintas, son útiles como nanomateriales unidimensionales (1D). Mientras que los fullerenos y puntos cuánticos (*Quantum Dots*, QD) son útiles como nanomateriales de dimensión cero (0D). Estos materiales mejoran la eficiencia de las celdas solares y permiten el uso de materiales de bajo costo. Entre estos los materiales QD atraen a los investigadores con sus propiedades como su alto coeficiente de absorción, su banda prohibida sintonizable, la liberación de electrones calientes y la generación de excitones múltiples, lo que permite a los QD encontrar su aplicación en diferentes tecnologías fotovoltaicas emergentes.

En DSSC, QD son útiles para mejorar la eficiencia, así como también para reducir los problemas de un complejo proceso de fabricación de tintes sintéticos, alto costo, problemas en el rango de absorción de luz y seguridad ambiental. Y. Liu et al. sugirieron el uso de puntos cuánticos de carbono (CQD) en DSSC como una alternativa al sensibilizador de Rutenio y a los contras electrodos de platino. También Hwang et al. sugirieron el uso de puntos cuánticos de grafeno (GQD) con TiO_2 como fotoánodo.

El uso de diferentes tipos de QDs como CQDs, CQDs dopados con nitrógeno (N-CQD), GQDs, QDs de óxidos metálicos, QDs de sulfuros metálicos y la técnica de co-sensibilización ayudan a absorber un espectro de luz más amplio y ayuda a mejorar el rendimiento del dispositivo DSSC.

La influencia de QDs también se observa en PSC donde los materiales de perovskita en forma de QD atraen a muchos investigadores en comparación con los QDs de

semiconductores convencionales, debido a su tolerancia a defectos, altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, estabilidad y bajo costo. Sin embargo, la alta temperatura, la luz continua y los efectos de la humedad, son la razón principal detrás de los problemas de estabilidad que enfrentan las PSC.

Para improvisar la eficiencia de QDSC, los QD deben tener propiedades tales como un alto coeficiente de absorción para absorber fotones de un amplio espectro de luz, una banda prohibida de energía adecuada, transferencia rápida de electrones de la banda de valencia (*Valency Band*, VB) del QD a la banda de conducción (*Conduction Band*, CB) del fotoánodo, facilidad de preparación, bajo costo, alta estabilidad y durabilidad, baja toxicidad, y disponibilidad para la selección de diferentes tamaños de partículas.

Los QD sensibilizadores se depositan sobre el fotoánodo semiconductor mesoporoso mediante diversas técnicas de síntesis, donde la interacción del QD con el material del fotodiodo juega un rol importante en el rendimiento de la celda solar. Las técnicas de síntesis se clasifican principalmente en dos grupos; técnicas in-situ e ex-situ. El in-situ se refiere a la deposición por baño químico (*Chemical bath Deposition*, CBD) y a la adsorción y reacción sucesiva de la capa iónica (*Successive Layer Adsorption and Reaction*, SILAR), que son las técnicas más comúnmente utilizadas para la fabricación de QD debido a su eficiente transporte de carga, bajo costo de fabricación y alta cobertura superficial. Punnoose et al. muestran que la tasa de transporte de electrones y la vida útil de los electrones se puede mejorar con una tasa de recombinación disminuida, utilizando la

técnica CBD en comparación con SILAR. El método CBD proporciona una alta interacción del QD sobre el fotoánodo, pero tiene limitaciones como; el tamaño incontrolado de partículas con una amplia distribución de las nanopartículas sobre el sustrato y el cambio morfológico. En comparación con las limitaciones de las técnicas in-situ, los QD se sintetizan previamente antes de la deposición sobre el fotoánodo en las técnicas de síntesis ex-situ, lo que permite controlar el tamaño de partícula y la composición, y también es útil para prevenir las propiedades optoelectrónicas de los QD. La deposición electroforética (*Electrophoretic Deposition, EPD*), y el ensamble asistido por enlazador (*Linker Assisted Assembly, LAA*), y las absorciones directas son los tipos de métodos de deposición ex-situ. El método de absorción directa (*Direct Absorption, DA*) es uno de los métodos más simples en que los QDs se depositan en el fotoánodo sumergiéndolos directamente en la solución de QD preparada, con restricciones, como la baja cantidad de carga de QD y mala reproducibilidad, lo que conduce a una aplicación práctica limitada.

Caracterizaciones experimentales

Espectroscopia ultravioleta-visible-Infra Rojo Cercano (UV-vis-NIR)

Naturaleza de la excitación electrónica

Cuando la radiación continua pasa a través de un material transparente, una parte de la radiación puede ser absorbida. Si eso ocurre, la radiación residual, cuando pasa a través de un prisma, produce un espectro con huecos, llamado espectro de absorción. Como resultado de la absorción de energía, los átomos o moléculas pasan de un estado de baja energía (el estado fundamental) a un estado de mayor energía (el estado excitado). La radiación electromagnética que se absorbe tiene una energía exactamente igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental.

En el caso de la espectroscopia UV-vis-NIR, las transiciones que dan lugar a la absorción de la radiación electromagnética en esta región del espectro son transiciones entre niveles de energía electrónica. A medida que una molécula absorbe energía, un electrón pasa de un orbital ocupado a un orbital desocupado de mayor energía potencial. Generalmente, la transición más probable es del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO).

Para la mayoría de las moléculas, los orbitales moleculares de menor energía son los orbitales σ , que corresponden a los enlaces σ . Los orbitales π se encuentran en niveles de energía más altos, y los orbitales que contienen pares no compartidos, los orbitales

no-enlazantes n , se encuentran en energías aún más altas. Los orbitales desocupados, o anti-enlazantes (π^* y σ^*), son los orbitales de mayor energía.

Claramente, la energía requerida para producir transiciones desde el nivel de energía ocupado más alto (HOMO) en el estado fundamental al nivel de energía desocupada más bajo (LUMO) es menor que la energía requerida para lograr una transición desde un nivel de energía ocupado más bajo. Por lo tanto, una transición $n \rightarrow \pi$ tendría una energía menor que una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Para muchos propósitos, la transición de la energía más baja es la más importante.

No se observan todas las transiciones que a primera vista parecen posibles. Hay que tener en cuenta ciertas restricciones, llamadas reglas de selección. Una regla de selección importante establece que no se permite que tengan lugar transiciones que impliquen un cambio en el número cuántico de espín de un electrón durante la transición; Se llaman transiciones "**prohibidas**". Otras reglas de selección se refieren al número de electrones que pueden excitarse a la vez, a las propiedades de simetría de la molécula y de los estados electrónicos. Las transiciones que están formalmente prohibidas por las reglas de selección a menudo no se observan. Sin embargo, los tratamientos teóricos son más bien aproximados, y en ciertos casos se observan transiciones prohibidas, aunque la intensidad de la absorción tiende a ser mucho menor que para las transiciones que están permitidas por las reglas de selección. La transición $n \rightarrow \pi^*$ es el tipo más común de transición prohibida.

El origen de la estructura de banda del UV

Para un átomo que absorbe en el ultravioleta, el espectro de absorción a veces consiste en líneas muy nítidas, como se esperaría para un proceso cuantificado que ocurre entre dos niveles de energía discretos. Sin embargo, en el caso de las moléculas, la absorción de rayos UV suele producirse en una amplia gama de longitudes de onda porque las moléculas (a diferencia de los átomos) normalmente tienen muchos modos excitados de vibración y rotación a temperatura ambiente. De hecho, la vibración de las moléculas no puede ser completamente "*congelada*" incluso a temperaturas muy bajas. En consecuencia, una colección de moléculas generalmente tiene sus miembros en muchos estados de excitación vibracional y rotacional. Los niveles de energía para estos estados están muy espaciados, lo que corresponde a diferencias de energía considerablemente menores que las de los niveles electrónicos. De este modo, los niveles rotacionales y vibratorios se "superponen" a los niveles electrónicos. Por lo tanto, una molécula puede experimentar excitación electrónica y vibracional-rotacional simultáneamente, como se muestra en la Figura 20. Debido a que hay tantas transiciones posibles, cada una de las cuales difiere de las demás solo por una pequeña cantidad, cada transición electrónica consiste en un gran número de líneas espaciadas tan estrechamente que el espectrofotómetro no puede resolverlas. Más bien, el instrumento traza una "*envoltura*" sobre todo el patrón. Lo que se observa a partir de este tipo de transiciones combinadas es que el espectro UV de una molécula generalmente consiste en una banda ancha de absorción centrada cerca de la longitud de onda de la transición principal.

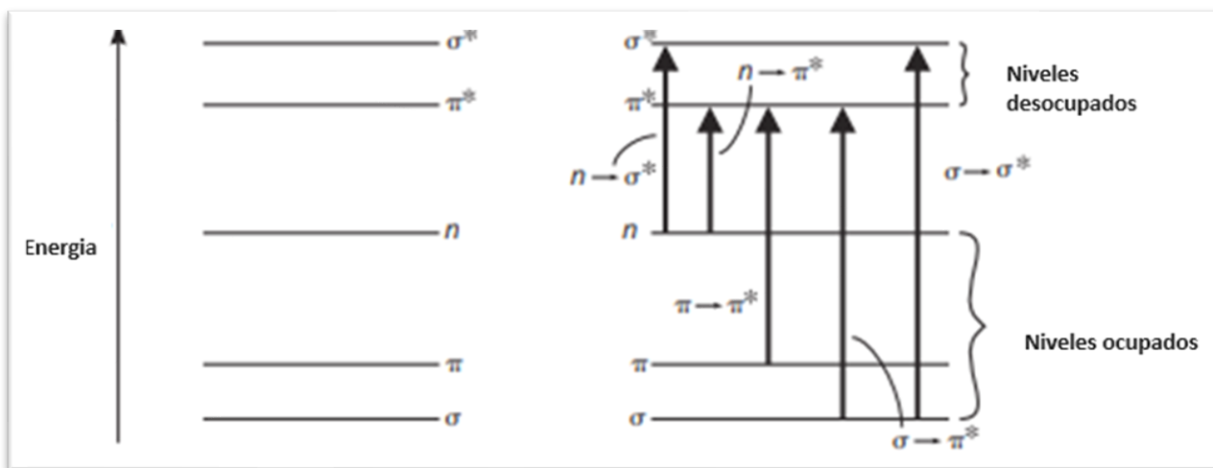


Figura 20 Niveles de energía electrónicos y transiciones.

Principios de espectroscopia de absorción

Cuanto mayor sea el número de moléculas capaces de absorber luz de una longitud de onda dada, mayor será el grado de absorción de luz. Además, cuanto más eficazmente absorba una molécula la luz de una longitud de onda determinada, mayor será el grado de absorción de la luz. A partir de estas ideas rectoras, se puede formular la siguiente expresión empírica, conocida como la Ley de Beer-Lambert.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl$$

Ecuación 9

Donde A es la absorbancia, I_0 intensidad de luz incidente, I es la intensidad de luz que atraviesa la muestra, c es la concentración molar, l la longitud de la muestra y ϵ es la absorptividad molar. Figura 21 muestra el foto del equipo (Jasco 760, Japon) cual nos ocupemos

para medir UV-Vis-NIR entre el rango de 187-a- 900 nm con un resolución espectral tan fino de 0.1 nm. Esto es posible gracias a un monocromador doble que ofrece una resolución excepcional con una luz difusa extremadamente baja para una medición más precisa. Este equipo también tiene una excelente sensibilidad para la reflectancia difusa o la transmitancia de las muestras utilizando una esfera integradora.

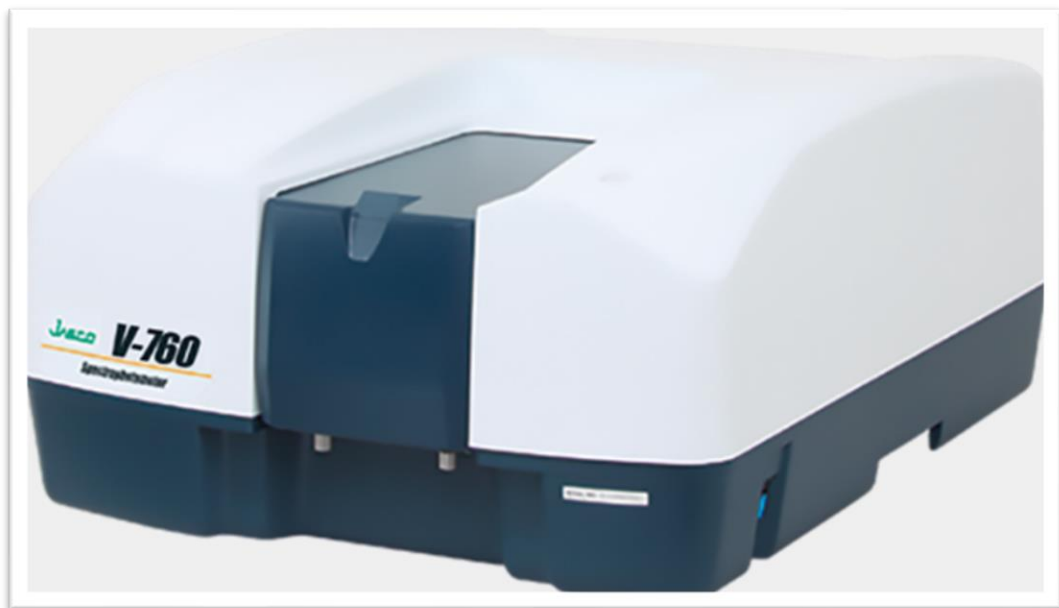


Figura 21 Espectrofotómetro.

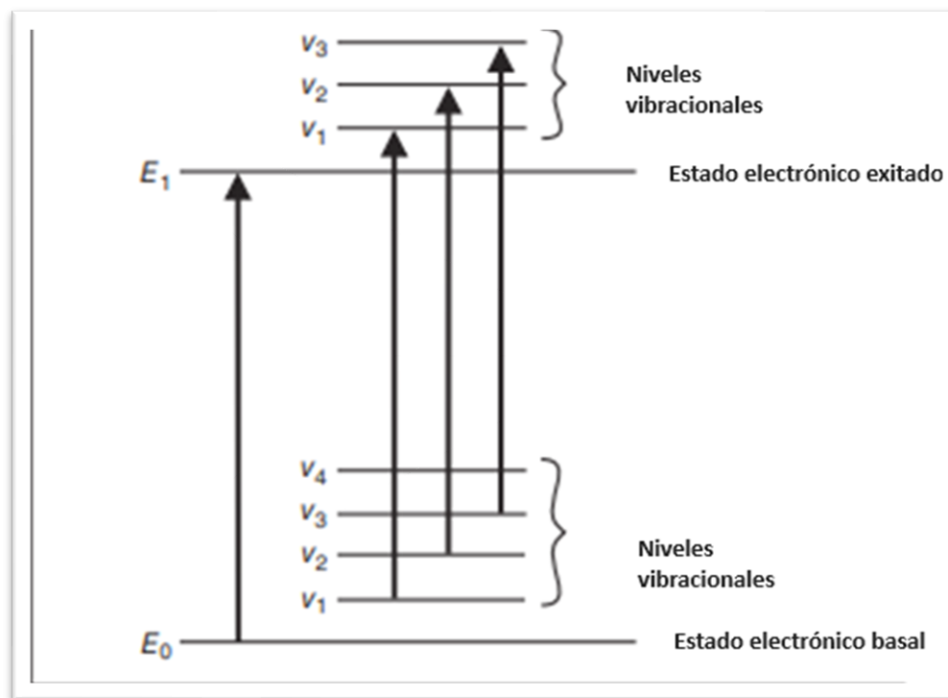


Figura 22 Transiciones electrónicas con transiciones vibracionales.

El término logaritmo $\left(\frac{I_0}{I}\right)$ de ecuación (9), también se conoce como absorbancia o densidad óptica y puede estar representado por A . La absorptividad molar o coeficiente de extinción molar, es una propiedad de la molécula que sufre una transición electrónica y no es una función de los parámetros variables involucrados en la preparación de una solución. El tamaño del sistema de absorción y la probabilidad de que se produzca la transición electrónica controlan la absorción, que oscila entre 0 y 10^6 S^{-1} . Los valores por encima de 10^4 S^{-1} se denominan absorciones de **alta intensidad**, mientras que los valores por debajo de 10^3 S^{-1} son absorciones de **baja intensidad**. Las transiciones prohibidas tienen absorciones en el rango de 0 a 10^3 S^{-1} . La Ley de Beer-Lambert se obedece

rigurosamente cuando una sola especie da lugar a la absorción observada. Sin embargo, la ley puede no ser obedecida;

(i) Cuando las diferentes formas de la molécula absorbente están en equilibrio,

(ii) Cuando el soluto y el solvente forman complejos a través de algún tipo de asociación,

(iii) Cuando existe un equilibrio térmico entre el estado electrónico fundamental y un estado excitado de baja altitud, o

(iv) Cuando están presentes compuestos fluorescentes o compuestos modificados por irradiación.

Parámetro fotovoltaico

Las características eléctricas de las DSSC se caracterizan por cuatro parámetros fotovoltaicos:

- i. Voltaje de circuito abierto (V_{oc})
- ii. Densidad de corriente en cortocircuito (J_{sc})
- iii. Factor de forma (FF)
- iv. Eficiencia de conversión de energía (PCE)

Estos parámetros se obtienen de la curva de densidad de fotocorriente-voltaje (J-V), donde la densidad de corriente se representa frente al voltaje cuando la DSSC está bajo iluminación simulada con el estándar AM 1.5 ($100 \frac{mW}{cm^2}$).

Fotovoltaje en circuito abierto V_{oc}

El voltaje de circuito abierto V_{oc} es el voltaje al cual el campo eléctrico aplicado cancela el campo eléctrico incorporado en la DSSC. Esto elimina toda la fuerza de los portadores de carga, lo que da como resultado una generación de fotocorriente cero. Es el voltaje máximo disponible de la celda solar.

Cuando una carga está presente, una diferencia de potencial se desarrolla entre los terminales de la celda. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en la dirección opuesta a la fotocorriente y la corriente neta se reduce en su valor en corto circuito. Esta corriente inversa es usualmente llamada corriente oscura, en analogía con la corriente $I_{dark}(V)$ que fluye a través del dispositivo bajo un voltaje aplicado V o *bias en oscuridad*. La mayoría de las celdas solares se comportan como un diodo en oscuridad admitiendo una corriente mucho más grande bajo polarización directa ($V > 0$) que bajo polarización inversa ($V < 0$). Este comportamiento es una característica de los dispositivos fotovoltaicos, ya que se necesita una unión asimétrica para lograr la separación de carga. Para un diodo ideal la densidad de corriente oscura $J_{dark}(V)$ varía como:

$$J_{dark}(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

donde J_0 es una constante, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en kelvin.

La respuesta general de voltaje de la celda puede ser aproximada como la suma de la fotocorriente en corto circuito y la corriente oscura.

Este paso es conocido como aproximación de superposición. A pesar de que la corriente inversa que fluye en respuesta al voltaje en una celda iluminada no es formalmente igual a la corriente que fluye en la oscuridad, la aproximación es razonable para muchos materiales fotovoltaicos. La convención de signo para la corriente en fotovoltaica es tal que la fotocorriente sea positiva. Con esta convención de signos la densidad de corriente neta en la celda es:

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark} \quad \text{Ecuación 10}$$

Si reemplazamos la definición de J_{dark} obtenemos la siguiente ecuación:

$$J(V) = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 11}$$

Cuando los contactos están aislados, la diferencia de potencial tiene su máximo valor, este es el voltaje en circuito abierto V_{oc} . Esto es equivalente a la condición cuando la corriente oscura y la fotocorriente en corto circuito se cancelan exactamente. Para un diodo ideal de la ecuación anterior:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad \text{Ecuación 12}$$

V_{oc} incrementa logarítmicamente con la intensidad de la luz.

Eléctricamente, la celda solar es equivalente a un generador en paralelo con un diodo. Cuando es iluminado, la celda ideal produce una fotocorriente proporcional a la intensidad de la luz. Que la fotocorriente se divida entre la resistencia variable del diodo y la carga, en una relación depende de la resistencia de la carga y el nivel de iluminación. Para mayores resistencias, la mayoría de la fotocorriente fluye a través del diodo, resultando en una mayor diferencia de potencial entre los terminales, pero una menor corriente a través de la carga. El diodo por lo tanto proporciona la fotocorriente. Sin el diodo, no hay nada que conduzca la fotocorriente a través de la carga.

Densidad de fotocorriente en corto circuito J_{sc}

La densidad de corriente de cortocircuito es la densidad de corriente fotogenerada de la celda cuando no hay polarización aplicada. En este caso, solo se utiliza el campo eléctrico incorporado dentro de la celda para conducir los portadores de carga a los electrodos. J_{sc} representa la corriente máxima que se podría obtener de una celda solar, esta depende de la cantidad de fotones absorbidos, el área superficial de la capa fotoactiva y las propiedades de transporte del material activo.

Factor de forma FF y Eficiencia de conversión de energía η

El régimen de operación de la celda solar es en el rango del bias, desde 0 a V_{oc} , en donde la celda proporciona potencia. La densidad de potencia es dada por: $P = JV$

P alcanza un máximo en el punto de operación de la celda o punto de máxima potencia. Esto ocurre a algún voltaje V_m con una correspondiente densidad de corriente J_m , la carga optima por lo tanto tiene resistencia de hoja dada por $\frac{V_m}{J_m}$.

El factor de forma se define como la siguiente relación:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}$$

Ecuación 13

el FF describe la cuadratura de la curva de densidad de corriente-voltaje ($J - V$).

La eficiencia η de la celda es la densidad de potencia suministrada al punto de operación como una fracción de la densidad de potencia de la luz incidente P_s

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s}$$

Ecuación 14

También si utilizamos la definición de FF la ecuación queda como:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_s}$$

Ecuación 15

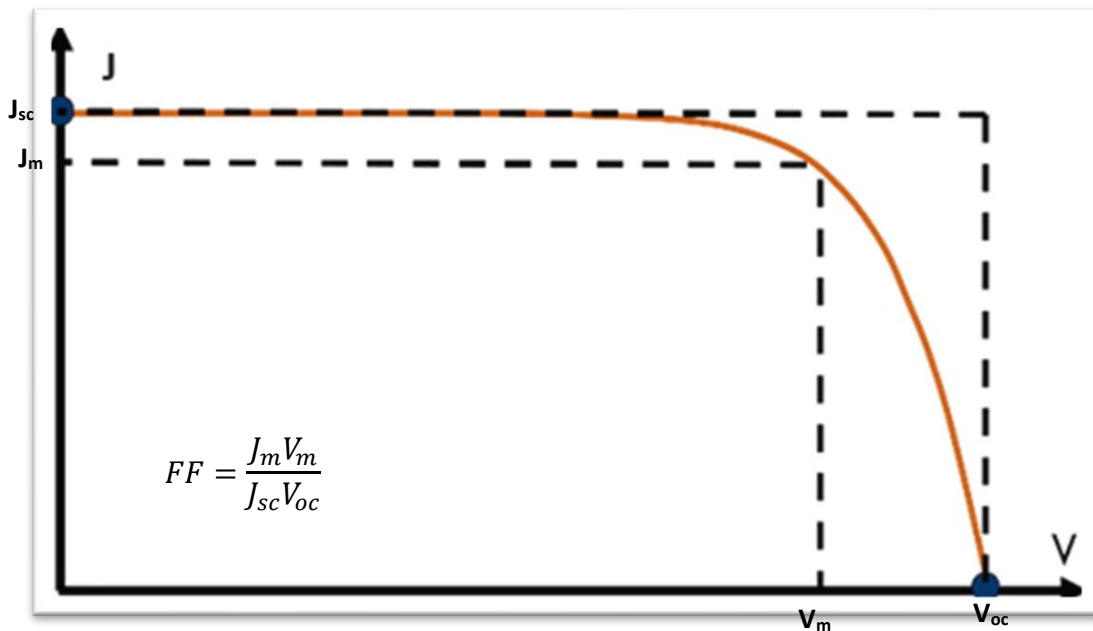


Figura 23 Curva J-V con el cálculo de FF.

Es una medida de la calidad de la celda que proporciona evidencia de cuánta energía generará la celda por fotón incidente. Figura 23 muestra la curva J-V y la forma para calcular FF de una celda.

Espectroscopia de impedancia EIS

En la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), el potencial aplicado a un sistema se ve perturbado por una pequeña modulación de onda sinusoidal y la respuesta de corriente sinusoidal resultante (amplitud y desplazamiento de fase) se mide en función de la frecuencia de modulación. La impedancia se define como la relación entre el voltaje y la corriente en el dominio de la frecuencia y es un número complejo. Para una resistencia (R), la impedancia es un valor real, independiente de la frecuencia de

modulación, mientras que los condensadores (C) y los inductores (L) producen una impedancia imaginaria, cuyo valor varía con la frecuencia. El espectro de impedancia de un sistema real, es decir, la impedancia medida en un amplio rango de frecuencias, se puede describir en términos de un circuito equivalente que consta de elementos conectados en serie y en paralelo R , C , L y W , que es el elemento de *Warburg* que describe los procesos de difusión. El EIS es una herramienta útil para estudiar células solares completas sensibilizadas con colorante y el contraelectrodo DSC/electrolito redox.

Utilizando EIS, se pueden obtener los siguientes parámetros: resistencia en serie (R_s), resistencia de transferencia de carga del contraelectrodo, resistencia de difusión del electrolito, resistencia de transporte y recombinación de electrones en el TiO_2 y la capacitancia química del electrodo poroso de TiO_2

Determinación práctica de los parámetros de los espectros de EIS

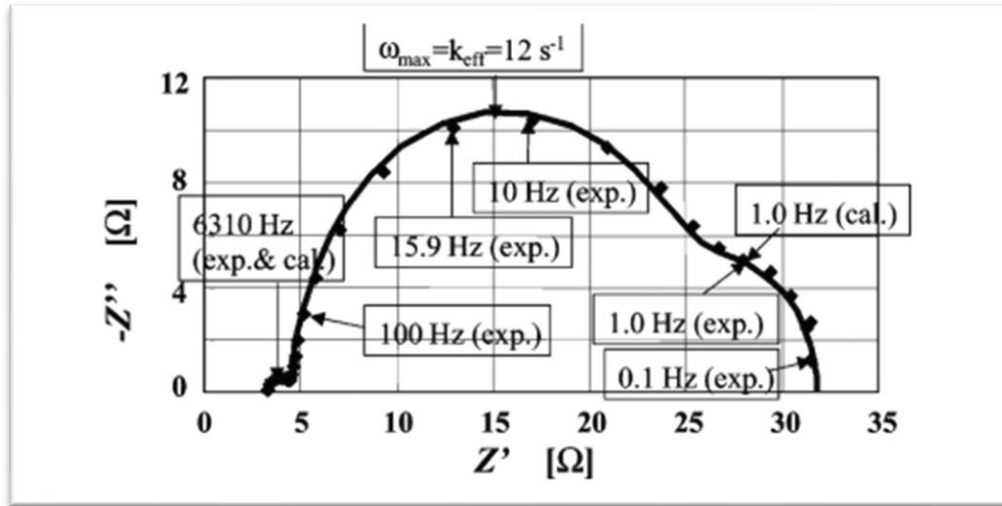


Figura 24 Espectro de EIS de una DSSC.

La Figura 24 muestra un ejemplo de un espectro de EIS de una DSSC hecha con P25. Los parámetros de impedancia del electrodo de TiO_2 fueron determinados del arco central de la Figura 24.

- La frecuencia del pico del arco central, ω_{max} fue determinado como 12 Hz entonces k_{eff} es 12 s^{-1} .
- El diámetro del arco central de la Figura 24, fue estimado en $19,5 \Omega$, entonces R_k es $19,5 \Omega$.
- L fue medido en $3,85 \mu\text{m}$, es el espesor de la película de TiO_2 .

- Constante (CON) fue calculado en $0,09 \Omega \text{cms}^{-1}$ desde la ecuación $CON = R_k L k_{eff}$.
- En tal caso, la forma del arco central cual es mayor que 10, es decir un círculo, $\frac{R_k}{R_w}$ fue estimado como mayor que 10.
- D_{eff} fue estimado de la ecuación $D_{eff} = \frac{R_k}{R_w} L^2 k_{eff}$.

Cuando $\frac{R_k}{R_w} = 10$ $D_{eff} = 1,8 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$.

Cuando $\frac{R_k}{R_w} = 30$ $D_{eff} = 5,3 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$.

Los parámetros incluidos en la impedancia del electrodo de platino (Pt) fueron determinados del arco a alta frecuencia desde la Figura 24.

- r_p fue estimado como 1Ω del diámetro del arco a alta frecuencia.
- w_{max} fue estimado como 6,3 kHz.
- C_p fue estimado como $160 \mu\text{F}$ de la ecuación $C_p = \frac{1}{r_p w_{max}}$.

Los parámetros de impedancia de la difusión del triyoduro en el electrolito fueron determinados desde el arco a baja frecuencia desde la Figura 24.

- R_D fue estimado como 8Ω desde el diámetro del arco a baja frecuencia.
- δ fue de $50 \mu\text{m}$ es el espesor del termoplástico que se usa como espaciador.
- D_1 fue calculado en $1 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$ de la ecuación $D_1 = \frac{1}{2,5} \delta^2 w_{max}$;

con $w_{max} = 1 \text{Hz}$.

Desarrollo experimental

En este capítulo se detallarán los equipos utilizados para la caracterización experimental de las celdas solares sensibilizadas producidas, también se detallan los materiales utilizados en el desarrollo de estas, como es la extracción de los colorantes naturales utilizados, el desarrollo de los electrodos y la síntesis tanto de las nanopartículas de plata como de los puntos cuánticos de óxido de zinc. Posteriormente se explica en detalle el desarrollo de las celdas solares. Finalmente se analizan en detalle las caracterizaciones realizadas, la óptica, eléctrica y de impedancia, para los cuatro tipos de celdas solares sensibilizadas desarrolladas. También especificamos ideas importantes para mejorar la eficiencias, rendimiento, estabilidad, durabilidad y vida útil larga de los dispositivos construidos.

Equipos de caracterización

Para la caracterización de las celdas solares se utilizaron los siguientes equipos.

- Simulador solar
- Equipo Tester
- Espectrofotómetro UV-Vis
- Analizador electroquímico

Materiales

Para el desarrollo de todos los experimentos se utilizaron los siguientes materiales listado.

- Sustrato de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) de 2,3 mm de espesor y resistividad de $7 \Omega/\text{cuadro}$ del Solaronix, Suiza.
- Cloruro de titanio (IV), de Merck.
- Dióxido de titanio en polvo de 21[nm], de Aldrich.
- Acetilacetona, de Merck.
- Triton X-100, de Merck.
- Polietilenglicol 20000, de Merck.
- Fuente de colorantes, de tiendas locales en estado crudo.
- Acetona, Etanol, Metanol, Hexano, Propanol de Aldrich.
- Yoduro de litio y Diyodo.
- 4-terc-butilpiridina y 3-metoxipropionitrilo.
- Ácido cloroplatínico

Colorantes

Los colorantes utilizados en esta Tesis se detallan a continuación;

- *Spinacia oleracea*
- *Aristotelia chilensis*
- *Gracilaria chilensis*
- N719 (Complejo de Rutenio)

Extracción de colorantes

Para la utilización de los colorantes en la celda solar se deben realizar extracciones de estos utilizando solventes de extracción.

Para la extracción con *Spinacia Oleracea* se utilizaron 50 g de hojas de espinaca crudas, estas fueron trituradas en pequeños trozos y puestas en un matraz triangular que contenía 700 mL de acetona que se utilizó como solvente de extracción, luego la solución fue agitada durante 1 h, finalmente se filtró la solución utilizando papel filtro y se almaceno en botellas ámbar en un refrigerador a 4° C. También se realizaron extractos de *Spinacia Oleracea* utilizando etanol y metanol.

Para la extracción de *Aristotelia chilensis* se utilizaron 2 g de maqui liofilizado, esta cantidad se puso en un vaso precipitado de 100 mL que contenía 50 mL de acetona, etanol o metanol, que se utilizaron como solventes de extracción, la solución fue agitada, filtrada y almacenada.

Para la extracción de colorantes extraídos de alga *Gracilaria chilensis*

Los colorantes de *Gracilaria chilensis* fueron proporcionados del Laboratorio de Bioquímica y Biomolecular, donde se desarrolló la tesis de Magister de Ambbar Aballay Gonzalez.

Extracto de Rutenio (N719)

La extracción de colorante N719 se realizó pesando 0,06[g] de N719 y poniéndolos en una botella ámbar que contenía 100 mL de etanol, para que quedara a una concentración de 0,5[mM].

Nanopartículas de plata

Para la síntesis de las nanopartículas de plata se necesitan 2 elementos principales, el extracto de *Aristotelia chilensis* o maqui y nitrato de plata ($AgNO_3$).

Para elaborar el extracto se necesitan los siguientes materiales:

- 0,3 g de maqui liofilizado
- 200 mL de agua desionizada
- Papel filtro
- Equipo Soxhlet
- Balón de 200 mL
- Calefactor
- Sistema de refrigeración

En primer lugar, se colocan 200 ml de agua en el balón del soxhlet. A continuación, se coloca el maqui liofilizado en el papel de filtro. Una vez colocado, se cierra el papel de filtro y se introduce en el soxhlet. Por último, se ensamblan el balón, el soxhlet y la refrigeración. Una vez montado el sistema, se enciende el calefactor por 4 ciclos de extracción (un ciclo dura 40-50 min) acabados los ciclos, se deja enfriar y por último se almacena el extracto.

Para elaborar las nanopartículas se necesitan los siguientes materiales:

- Agua desionizada
- Nitrato de plata $AgNO_3$
- Extracto de maqui
- Papel de aluminio
- Imán
- Agitador magnético

Para realizar las nanopartículas se deja agitando 20 h una disolución 0.5 mM de $AgNO_3$ al 50% con el extracto de maqui previamente hecho. La disolución se deja agitando tapada con papel de aluminio. Tras las 20 h, se lavan las nanopartículas. Para ello se hace un proceso de 3 lavados en agua desionizada.

Tras los 3 lavados se dejan secar las en una placa petri o se almacenan en disolución.

Puntos cuánticos de óxido de zinc

Para la síntesis de los puntos cuánticos de Oxido de Zinc (ZnO) se necesitan dos elementos principales, el acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) y el hidróxido de litio (LiOH). Los siguientes materiales son requeridos:

- Acetato de Zinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
- Hidróxido de litio, LiOH
- Etanol
- Baño ultrasónico
- Nitrógeno
- Horno
- Centrifuga

Se prepararon por separado dos soluciones, una de acetato de zinc a 0,05 M, en 100 mL de etanol, una relación de zinc/litio de 0,25 y otra relación de zinc/litio de 0,67 ambas en 100 mL de etanol, luego los vasos fueron colocados en un baño ultrasónico durante 30min, la solución de acetato de zinc se refluxo a 78 °C para obtener una solución clara. La solución de hidróxido de litio se agregó gota a gota en la solución de acetato de zinc a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno, luego la solución se calentó en un horno a 70 °C durante 12 h. Finalmente, la solución se centrifugo a 10.000 r.p.m. y el precipitado se secó a 70 °C.

Desarrollo de la celda solar sensibilizada

Para el desarrollo de la celda solar se deben desarrollar los siguientes elementos principales de una celda que son el fotoelectrodo, el electrolito y el contraelectrodo.

Fotoelectrodo

Para el desarrollo del fotoelectrodo se utilizó un sustrato de vidrio FTO, que fue previamente limpiado utilizando un limpiador ultrasónico. Las piezas de FTO fueron sumergidas en vasos precipitados que contenían, 10 mL de agua con jabón neutro, 10 mL de acetona, 10 mL de etanol, 10 mL de propanol y finalmente 10 mL de agua desionizada. Los vasos precipitados fueron puestos en el limpiador ultrasónico al menos por 5 minutos. Luego las piezas de FTO limpiadas fueron secadas con gas argón.

Pasta de dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un semiconductor de bajo costo, con una amplia banda prohibida que ha atraído un considerable interés debido a sus propiedades fotoquímicas, fotocatalíticas y fotovoltaicas. Su fórmula química es TiO_2 , en la naturaleza se puede encontrar en tres formas, rutilo, anatasa y brookita. El rutilo es la forma más estable termodinámicamente. Sin embargo, la forma anatasa es la estructura preferida en DSSC debido a su mayor banda prohibida y a su mayor banda de conducción. En años recientes

se ha creado un sustancial progreso en el desarrollo de métodos para sintetizar nuevas estructuras, como nanopartículas, nanovarillas, nanocables, nanolaminas, nanotubos y materiales nanoporosos.

Con el siguiente procedimiento podemos obtener una suspensión nanoporosa de dióxido de titanio.

- Agregamos 2 g de TiO_2 P25 a un vial de 15 ml.
- Agregamos 60 μL de acetilacetona.
- Agregamos 30 μL de triton X-100.
- Agregamos 3,2 mL de agua desionizada.
- Finalmente agitamos por al menos 24 horas.

Preparación del fotoelectrodo

Para obtener los fotoelectrodos debemos seguir el siguiente procedimiento.

- Cortamos vidrios FTO de 2x2 cm.
- Lavamos los vidrios FTO con agua con jabón, acetona, etanol y agua desionizada respectivamente en un baño de ultrasonido, durante al menos 10 minutos por solvente como indicado anteriormente.

- Utilizamos cinta kapton para cubrir una orilla del vidrio FTO para dejarla como contacto eléctrico.
- Realizamos un tratamiento químico al FTO con TiCl_4 para formar una película delgada de TiO_2 llamada película de bloqueo.
- Sinterizamos el fotoelectrodo a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.
- Realizamos el depósito de una película de dióxido de titanio utilizando la técnica de "**Doctor Blade**", para formar la película delgada llamada película de dispersión.
- Sinterizamos el fotoelectrodo a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.

Sensibilización del fotoelectrodo

El fotoelectrodo se sensibiliza siguiendo los pasos siguientes.

- Utilizamos un petri de 15 mL.
- Introducimos 10 mL de los extractos naturales en la petri.
- Introducimos los fotoelectrodos en la solución.
- Introducimos las nanopartículas de plata directamente sobre los fotoelectrodos.

- Dejamos sensibilizar durante 24 horas. El esquema de un fotoelectrodo es mostrado en la Figura 25.

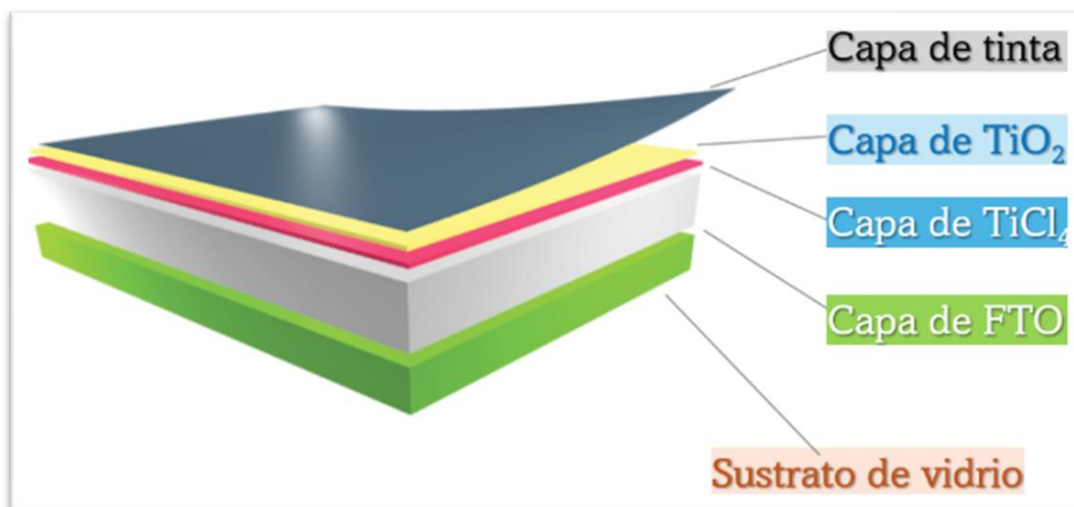


Figura 25 Esquema del fotoelectrodo.

Electrolito

Con el siguiente procedimiento podemos obtener la solución de electrolito.

- Agregamos 320 mg de Lil a un vial de 15 mL.
- Agregamos 60 mg de I₂.
- Agregamos 344 μL de Ter-4.
- Agregamos 5 mL de methoxy-3.
- Finalmente agitamos hasta disolver todos los elementos.

Contraelectrodo

Los contraelectrodos utilizados fueron comprados en Solaronix, Suiza. Ellos consistieron una capa fina de platino (Pt) sobre el vidrio cubierto con FTO. Figura 26 muestra el esquema de construcción de contraelectrodo.

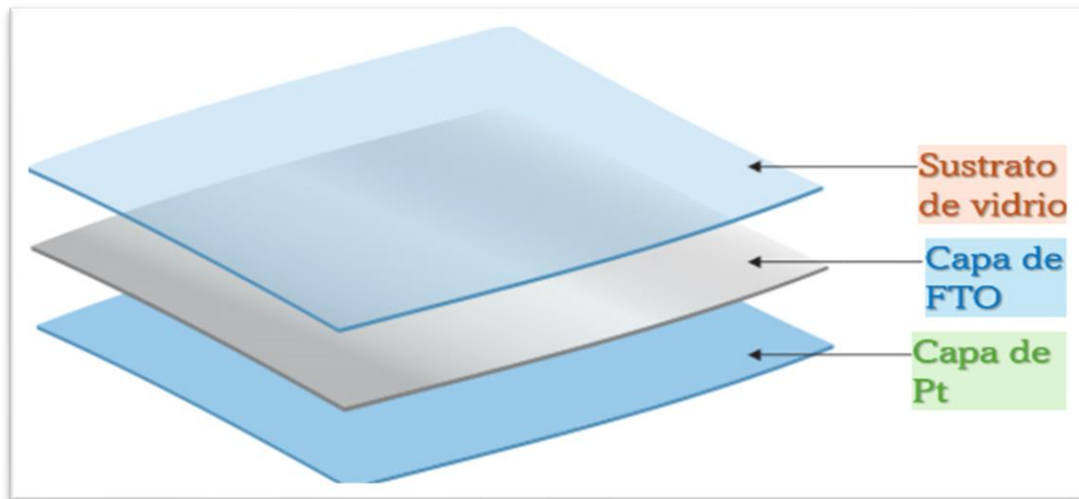


Figura 26 Esquema del contraelectrodo.

Resultados y Análisis

Celdas solares con colorantes naturales

Primeramente, se estudió la influencia del solvente en la extracción de los colorantes, se utilizaron 3 solventes de extracción diferentes, la acetona, el etanol y el metanol, en la Figura 27 y Figura 31 se pueden observar las curvas de absorbancia para las dos fuentes elegidas que son la *Aristotelia chilensis* y la *Spinacia oleracia* con sus respectivos solventes.

De la Figura 27 podemos observar que la mayor absorbancia se presenta en *Aristotelia chilensis* extraída con el solvente etanol, seguida por el solvente metanol y finalmente por la acetona.

Para la Figura 31 ocurre lo mismo la mayor absorbancia se logra con la *Spinacia oleracia* extraída con etanol, luego con metanol y finalmente con acetona.

Es por esta razón que para ambos colorantes naturales se selecciona el etanol como solvente de extracción.

Para la *Aristotelia chilensis* extraída con etanol, de la Figura 29 podemos observar un gran rango de absorción entre los 450 y 600 nm con un pico máximo a los 542 nm que se corresponde con distintas antocianinas encontradas en la *Aristotelia chilensis*, la absorción en la región del espectro visible de las antocianinas las convierte en buenas candidatas para su uso en DSSC (Leyrer J. , 2016).

Para la *Spinacia oleracia* extraída con etanol, de la Figura 33 podemos observar una gran absorción entre los 300 y 500 nm y luego otra gran absorción entre los 650 y 700 nm con dos

picos principales máximos a los 436 y 665 nm que se corresponden con los de la clorofila (Khan, 2022)

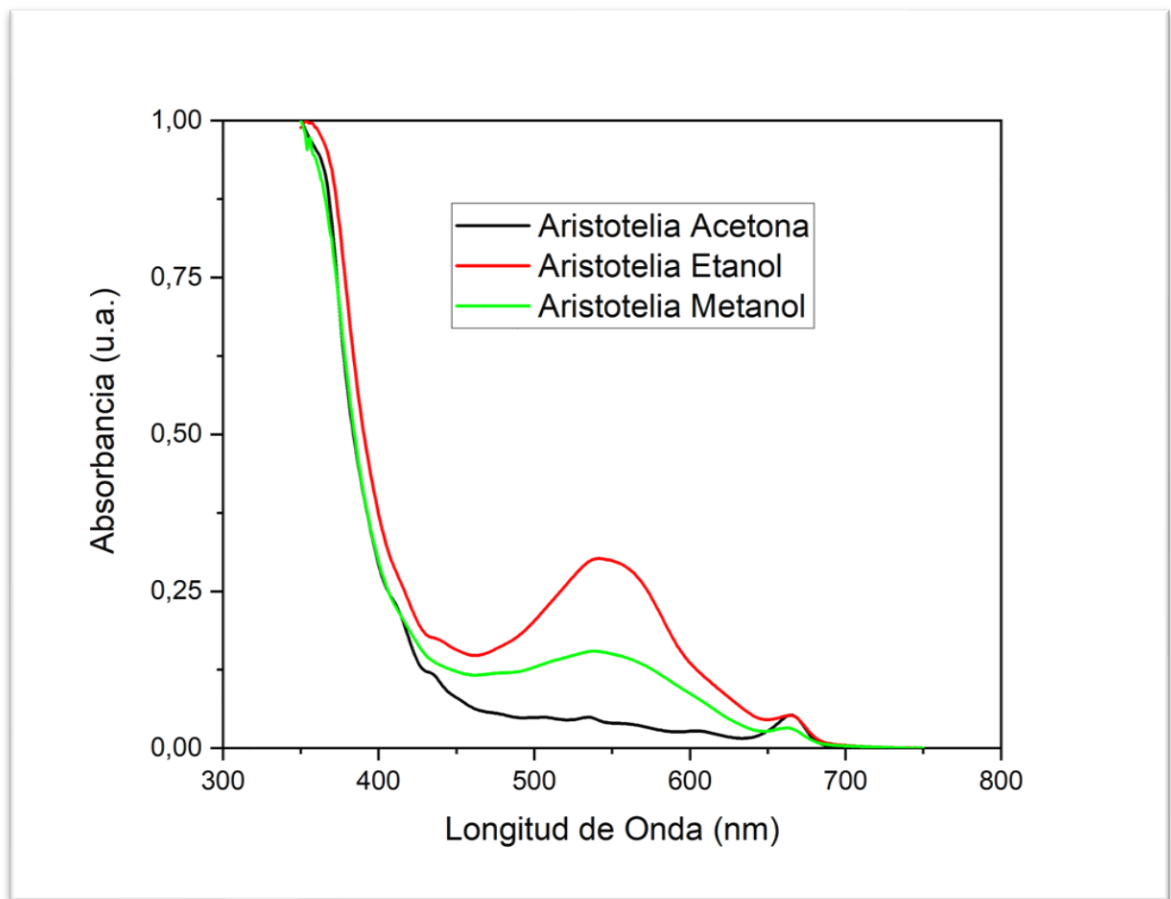


Figura 27 Absorbancia de *Aristotelia chilensis* en diferentes solventes.

En esta Figura 27 podemos observar el resumen de los gráficos de absorción para la *Aristotelia chilensis* y sus tres solventes de extracción.

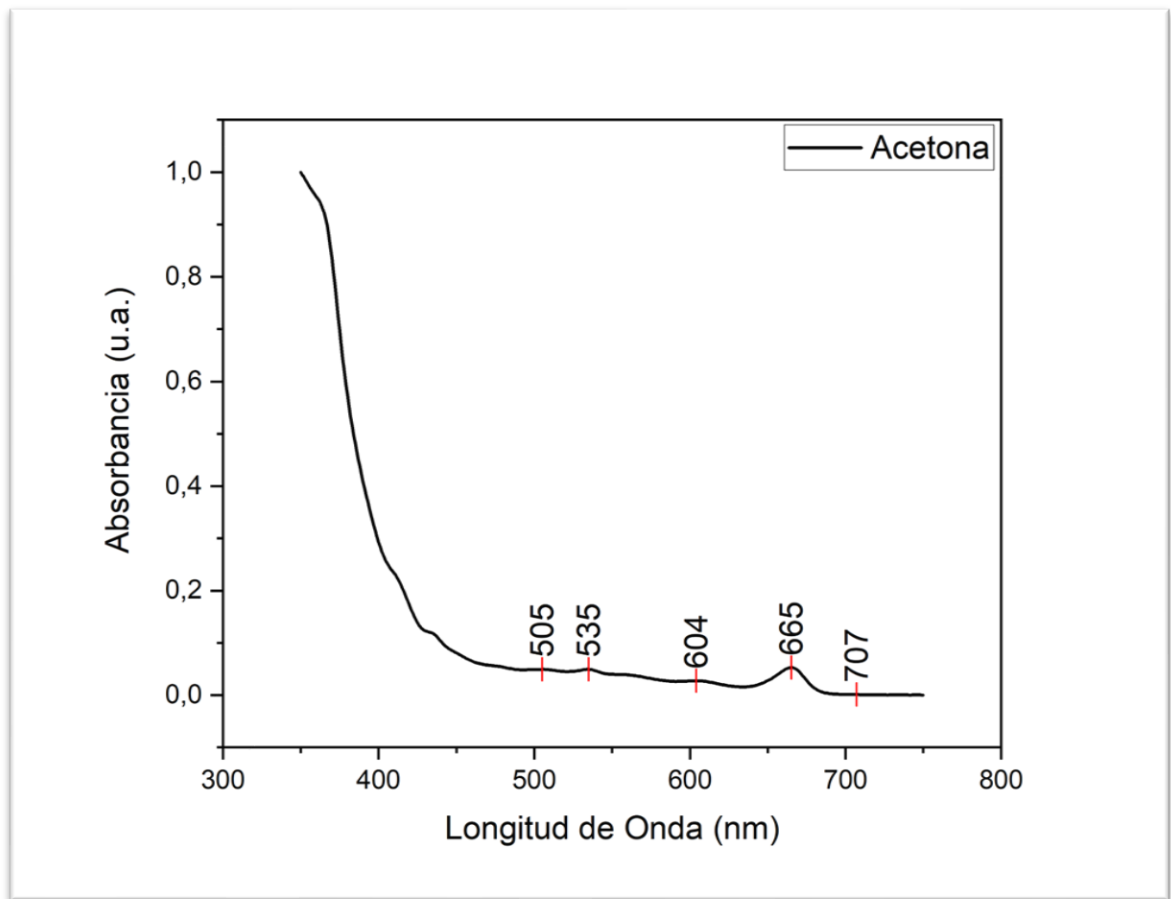


Figura 28 Absorbancia y picos de la *Aristotelia chilensis* en solvente de acetona.

En esta Figura 28 podemos observar el gráfico de absorbancia de la *Aristotelia chilensis* extraída con acetona, además de los picos de absorción.

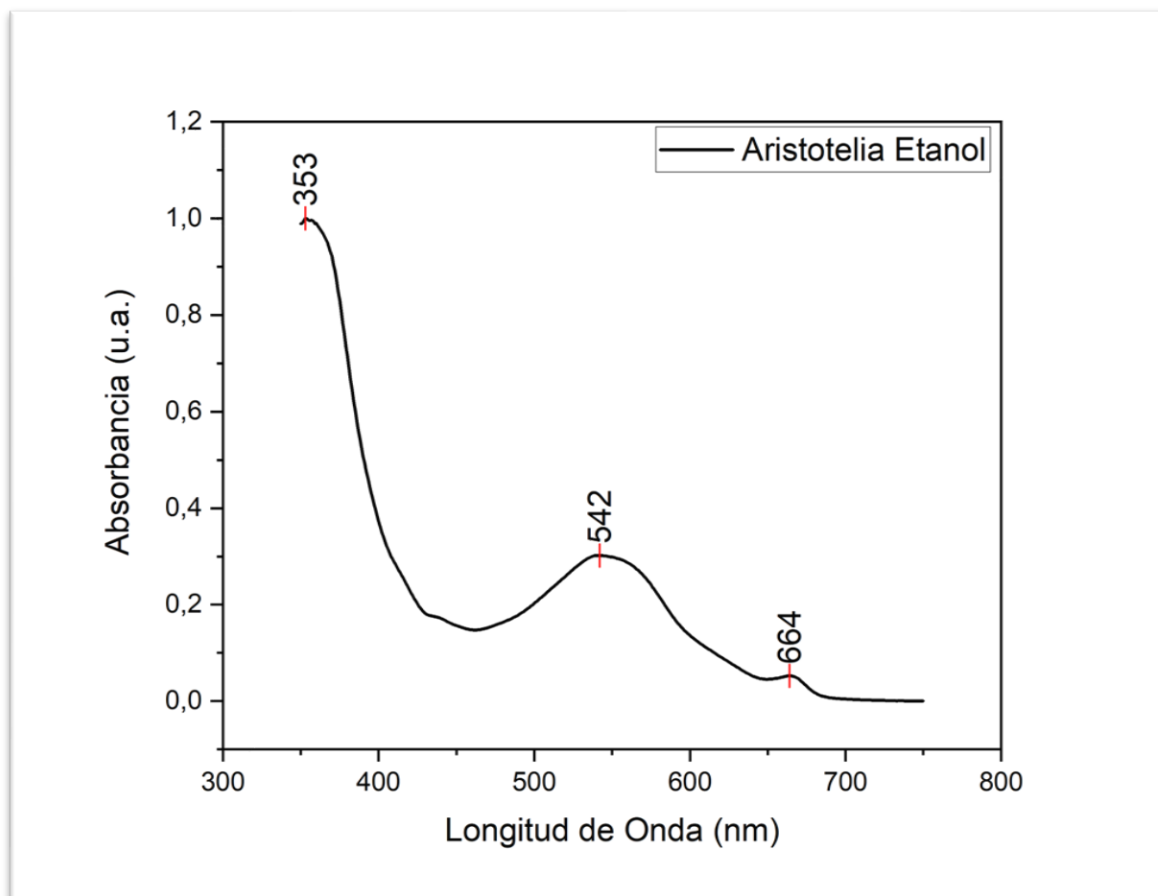


Figura 29 Absorbancia y picos de la *Aristotelia chilensis* en solvente de etanol.

En esta Figura 29 podemos observar el gráfico de absorción de la *Aristotelia chilensis* extraída con etanol, además de los picos de absorción.

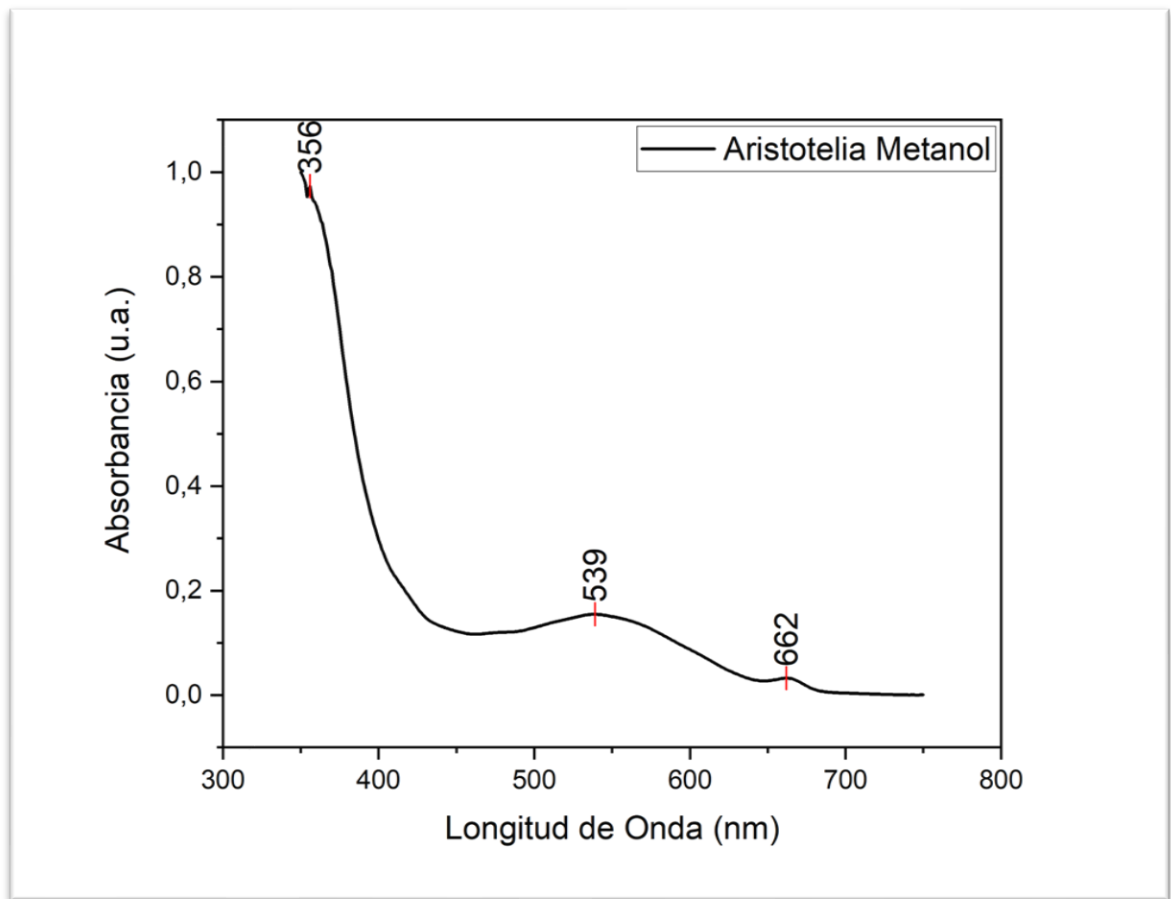


Figura 30 Absorbancia y picos de la *Aristotelia chilensis* en solvente de metanol

En esta Figura 30 podemos observar el gráfico de absorción de la *Aristotelia chilensis* extraída con metanol, además de los picos de absorción.

Tabla 3 Resumen de los picos de absorbancia de la Aristotelia chilensis para los tres solventes de extracción

Solvente	Picos (nm)
<i>Aristotelia chilensis</i> en Acetona	505/535/604/665/707
<i>Aristotelia chilensis</i> en Etanol	353/542/664
<i>Aristotelia chilensis</i> en Metanol	356/539/662

En la Tabla 3 se resumen las posiciones de los picos de absorción de la *Aristotelia chilensis* para los tres solventes de extracción.

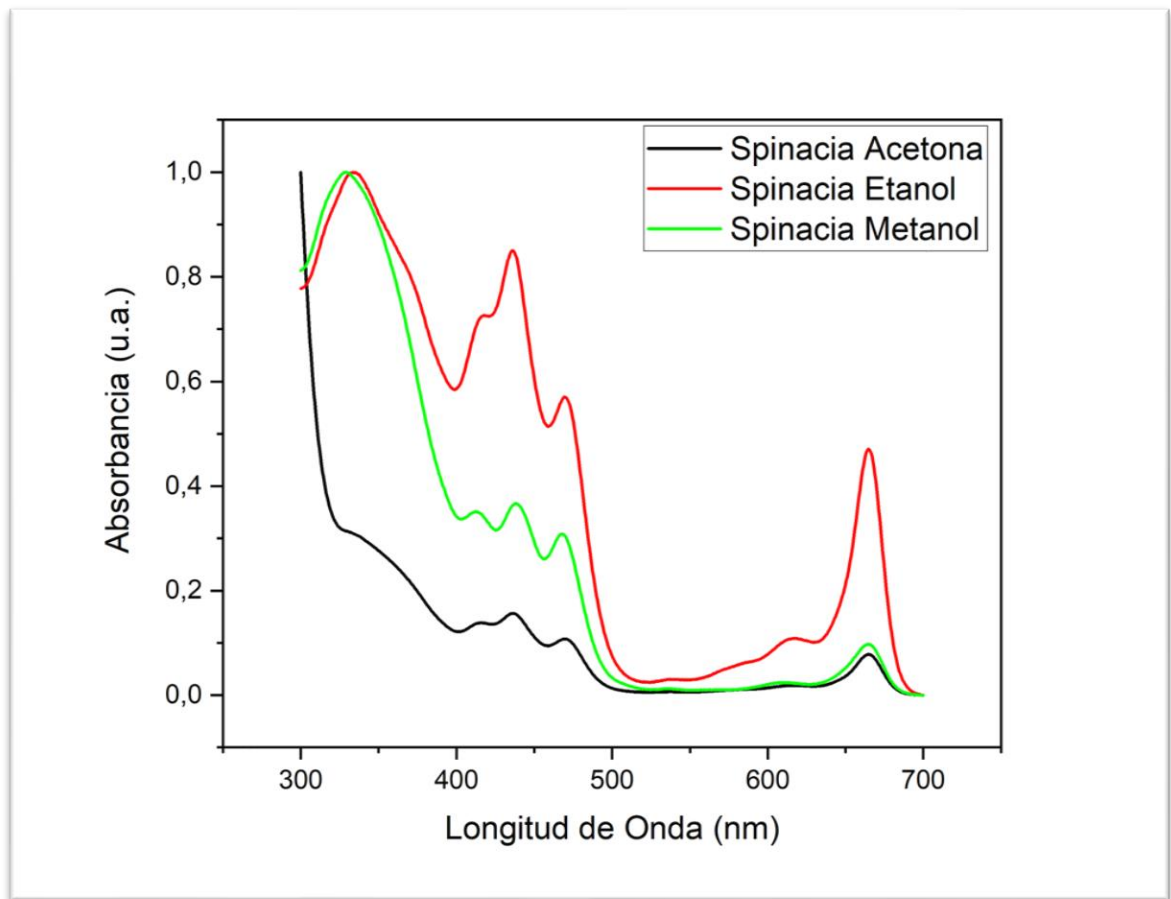


Figura 31 Absorbancia de la *Spinacia oleracea* en diferentes solventes.

En esta Figura 31 podemos observar el resumen de los gráficos de absorbanza para la *Spinacia oleracea* y sus tres solventes de extracción.

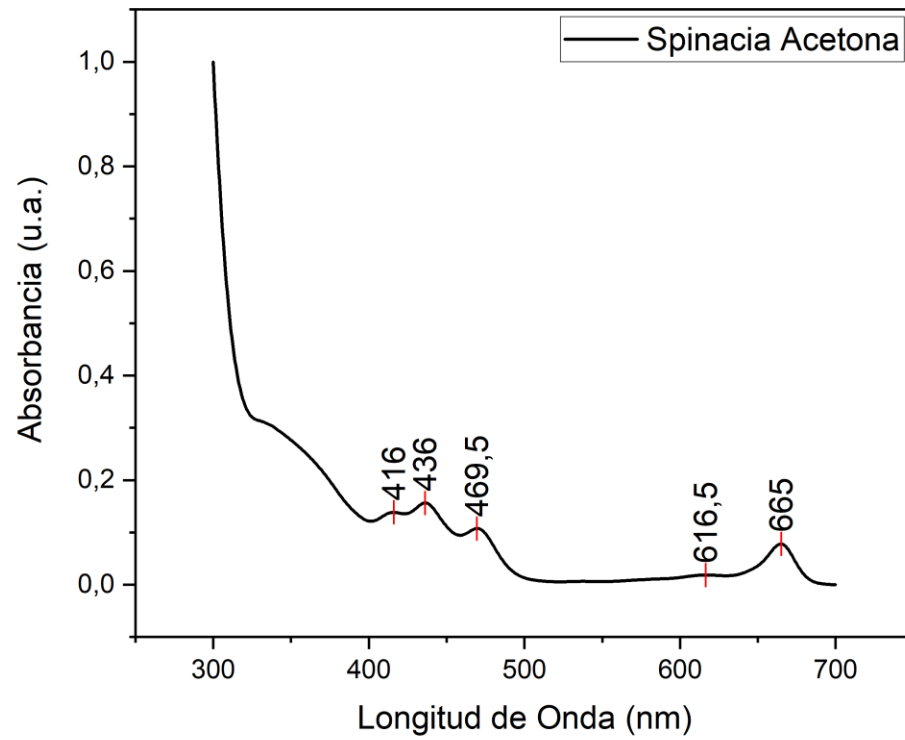


Figura 32 Absorbancia y picos de la *Spinacia oleracea* en solvente de acetona.

En esta Figura 32 podemos observar el gráfico de absorción de la *Spinacia oleracea* extraída con acetona, además de los picos de absorción.

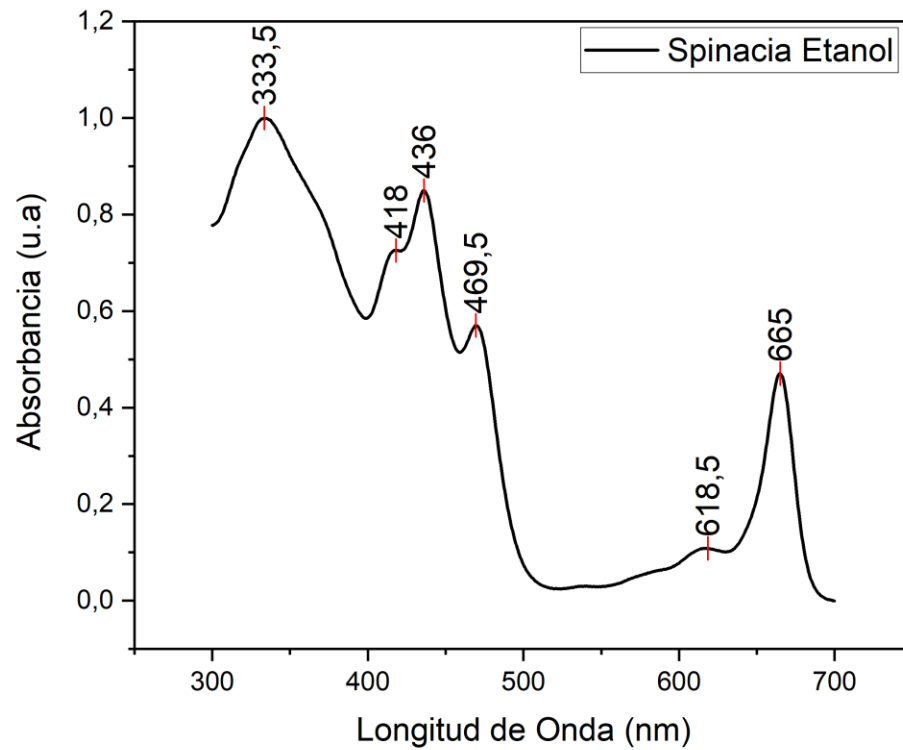


Figura 33 Absorbancia y picos de la *Spinacia oleracea* en solvente de etanol.

En esta Figura 33 podemos observar el gráfico de absorbancia de la *Spinacia oleracea* extraída con etanol, además de los picos de absorbancia.

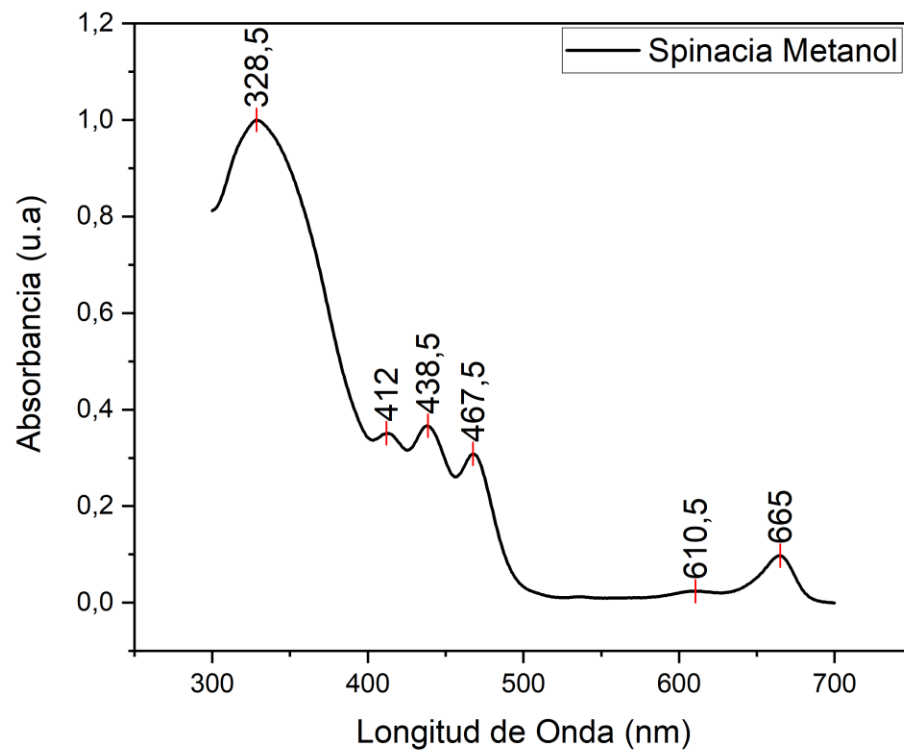


Figura 34 Absorbancia y picos de la Spinacia oleracia en solvente de metanol.

En esta Figura 34 podemos observar el gráfico de absorción de la *Spinacia oleracia* extraída con metanol, además de los picos de absorción.

Tabla 4 Resumen de los picos de absorción de la *Spinacia oleracia* para los diferentes solventes

Solvente	Picos (nm)
<i>Spinacia oleracia</i> en Acetona	416/436/469,5/616,5/665
<i>Spinacia oleracia</i> en Etanol	333,5/418/436/469,5/618,5/665
<i>Spinacia oleracia</i> en Metanol	328,5/412/438,5/467,5/610,5/665

En la Tabla 4 se resumen las posiciones de los picos de absorción de la *Spinacia oleracia* para los tres solventes de extracción.

Cálculo de gráfico de Tauc de los fotoelectrodos

La energía de la brecha de banda del fotoelectrodo sensibilizado con las tintas se obtuvo a partir de la relación del gráfico Tauc $[(\alpha h\nu)^{1/n} = C \times (h\nu - E_g)]$, donde $h\nu$ representa la energía del fotón incidente, C denota el coeficiente de proporcionalidad, E_g significa la energía de la brecha de banda y n toma los valores de $\frac{1}{2}$ y 2 para las brechas de banda directas e indirectas, respectivamente. Como TiO_2 tiene la transición directa, el gráfico Tauc seguido de la extrapolación en el área lineal a través del eje de energía en el gráfico correspondiente. La intersección con el eje de energía es la estimación de la brecha de energía correspondiente. En el caso del fotoánodo sensibilizado con extracto de *Aristolelia chilensis* con etanol el band gap calculado será $2,73$ eV, como se muestra en la Figura 36.

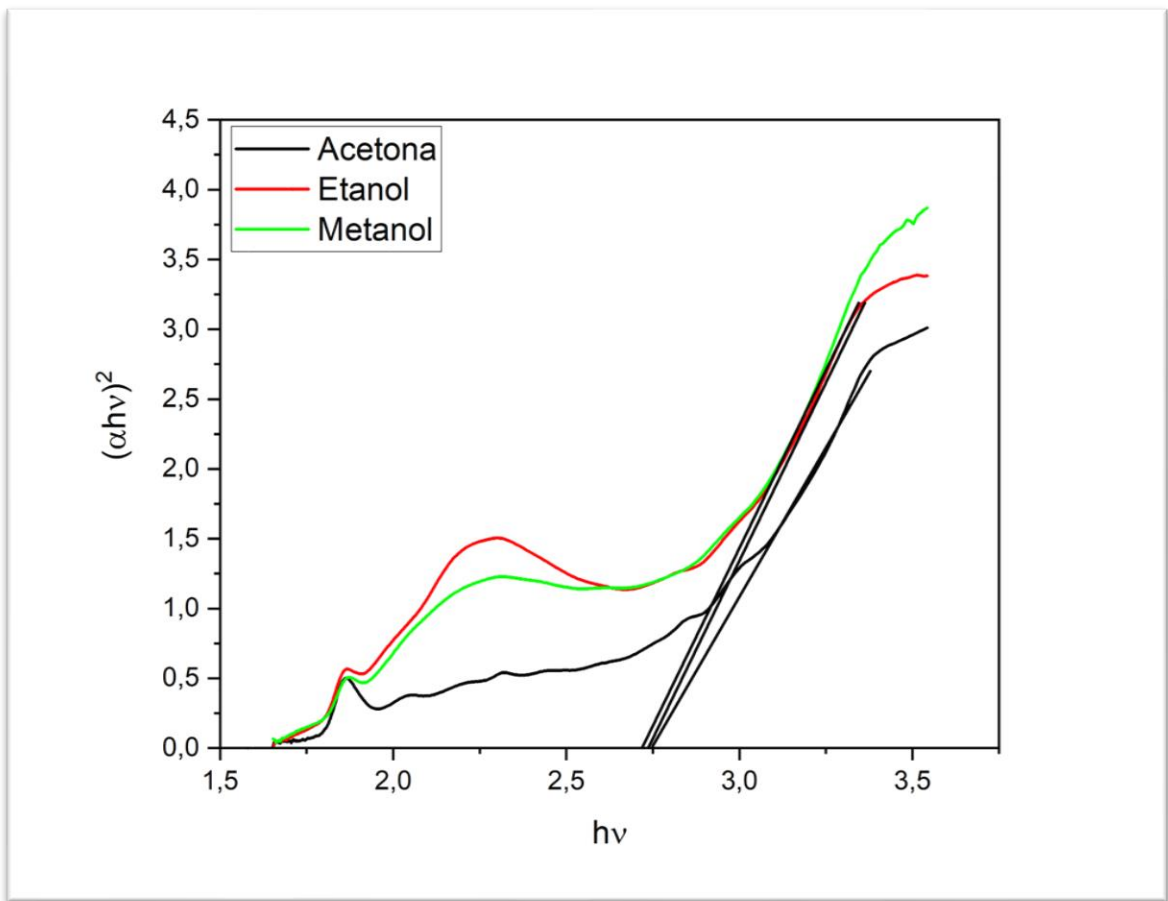


Figura 35 Resumen de los gráficos Tauc para los distintos solventes de extracción de la *Aristolelia chilensis*.

En la Figura 35 podemos observar el resumen de los gráficos Tauc para los distintos solventes de extracción de la *Aristotelia chilensis*.

Tabla 5 Resumen de los parámetros de banda de energía prohibida (E_g) para los diferentes solventes de la *Aristotelia chilensis*

Solvente de extracción	Banda de energía prohibida, E_g (eV)
<i>Aristotelia chilensis</i> Acetona	2,75
<i>Aristotelia chilensis</i> Etanol	2,73
<i>Aristotelia chilensis</i> Metanol	2,74

Tabla 5 se resumen las características ópticas de las DSSC con extracto de *Aristotelia chilensis* Con distinto solventes.

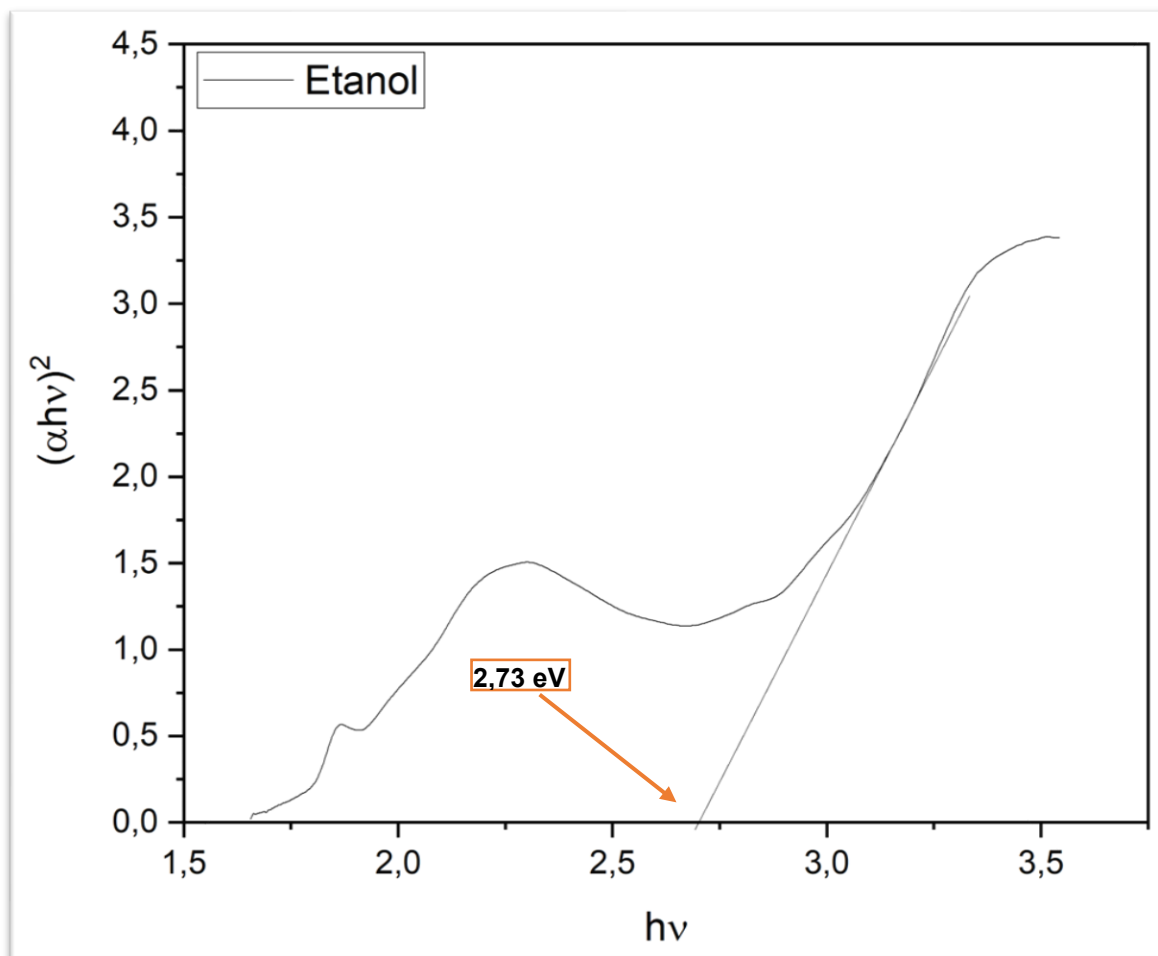


Figura 36 Detalle del grafico Tauc para el solvente de etanol de la *Aristotelia chilensis* con el band gap calculado.

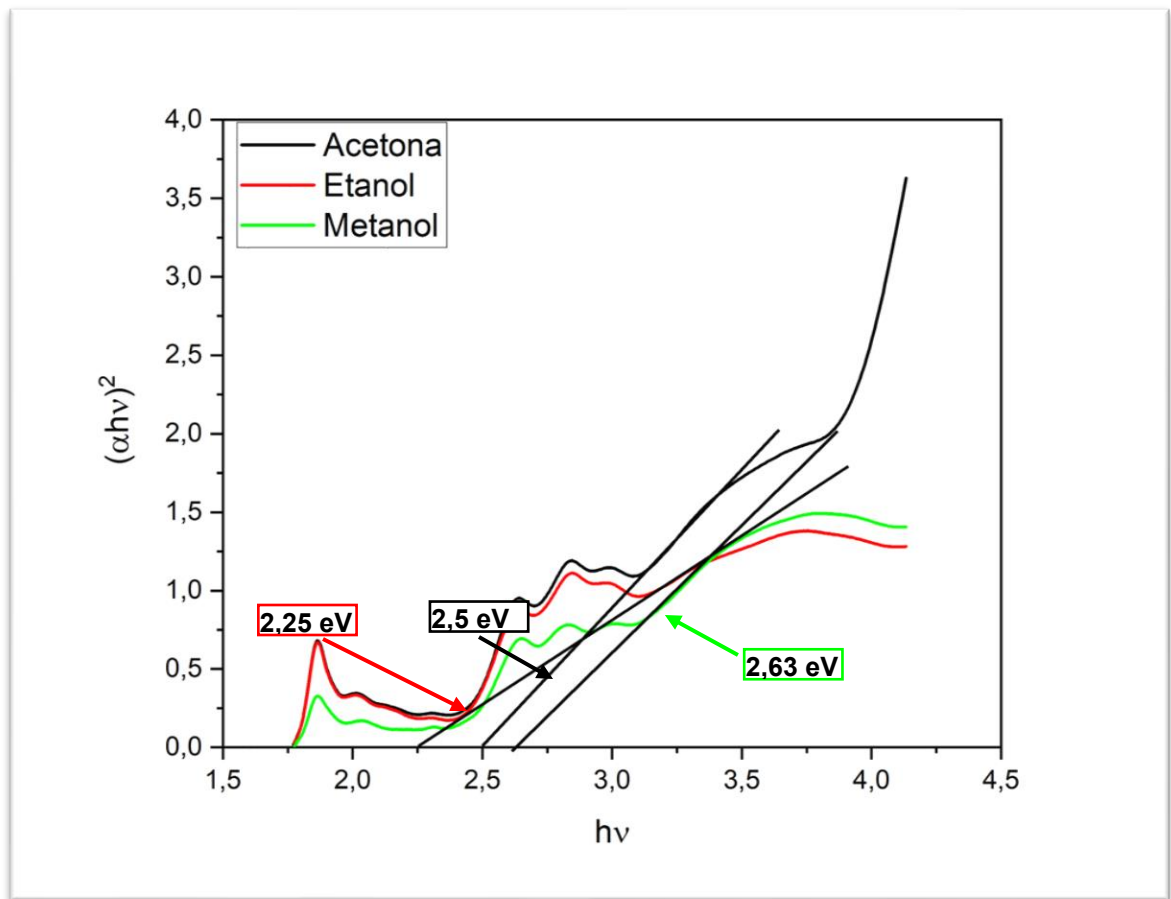


Figura 37 Resumen de los gráficos Tauc para los distintos solventes de extracción de la *Spinacia oleracia*.

En la Figura 37 podemos observar el resumen de los gráficos Tauc para los distintos solventes de extracción de la *Spinacia oleracia*.

Caracterización fotovoltaica

La generación de la corriente I_{sc} depende principalmente de la cantidad de colorante absorbido sobre la superficie del TiO_2 , la eficiencia de recolección de luz y la capacidad de inyección de electrones del colorante. El V_{oc} es la diferencia entre el nivel de Fermi del electrodo de TiO_2 y el potencial redox del electrolito, como indicado en la Figura 38. WF es la función de trabajo para que el electrón puede librar fuera del este sistema. E_f es energía de Fermi, E_c nivel fundamental de banda de conducción. n_e es el numero estado de densidad.

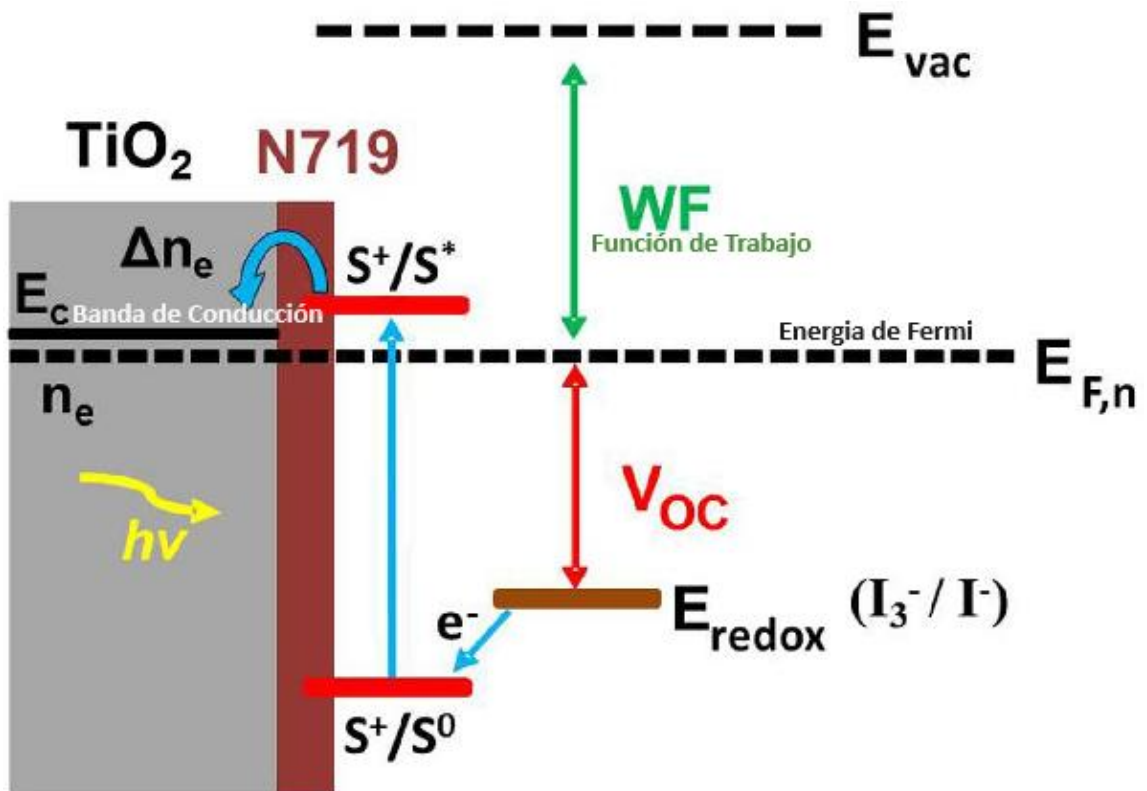


Figura 38 Esquema de los niveles de energía mostrando la energía de Fermi entre TiO_2 , N719 y del electrolito en el DSSC.

La generación de la corriente I_{sc} depende principalmente de la cantidad de colorante absorbido sobre la superficie del dióxido de titanio, la eficiencia de recolección de luz y la capacidad de inyección de electrones del colorante. El V_{oc} es la diferencia entre el nivel de Fermi del electrodo de dióxido de titanio y el potencial redox del electrolito. En la Tabla 7 muestra la lista de los parámetros fotovoltaica por los DSSC construido con *Aristotelia chilensis*.

Tabla 7 Resumen de parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con *Aristotelia chilensis*

Solvente	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	Eficiencia (%)
<i>Aristotelia chilensis</i> Etanol	0,282	0,474	0,541	0,100
<i>Aristotelia chilensis</i> Metanol	0,293	0,454	0,568	0,100
<i>Aristotelia chilensis</i> Acetona	0,189	0,403	0,400	0,044

Las antocianinas en él tienen una buena afinidad para enlazarse a las partículas de dióxido de titanio.

El colorante natural extraído del maqui fue satisfactoriamente utilizado en la fabricación de una celda solar sensibilizada por colorante natural. Se observó que, si hay una menor extracción de antocianinas, habrá una menor fotocorriente generada y esto influirá negativamente en la eficiencia. Finalmente, los resultados de este estudio proporcionan información para futuras investigaciones en celdas solares basadas en colorantes naturales que busquen aumentar la eficiencia y estabilidad en estas celdas solares.

Tabla 8 Resumen de parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con *Spinacia oleracia*

Solvente	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	Eficiencia (%)
<i>Spinacia oleracia</i> Etanol	0,02	0,345	0,38	0,008
<i>Spinacia oleracia</i> Metanol	0,03	0,542	0,51	0,030
<i>Spinacia oleracia</i> Acetona	0,02	0,421	0,36	0,008

Estudio por degradación por luz ultravioleta (UV)

Como la radiación ultravioleta representa más del 8% de la radiación solar total, las células solares instaladas en el exterior se degradan cuando se exponen a los rayos UV.

Por lo tanto, se ha realizado estudios de degradación relacionados con la exposición a la luz UV. Se desarrollo un experimento en donde se estudiaron celdas sensibilizadas por colorante natural de *Aristotelia chilensis* que fueron expuestas a 0, 1 y 2 horas de exposición a radiación ultravioleta utilizando una lampara UV portátil de 365 nm a 45W.

Los fotoelectrodos fueron sensibilizados con colorantes naturales de *Aristotelia chilensis* extraídos con solventes de etanol (Eta) y metanol (Met). Se ensamblaron 4 réplicas respectivamente y se realizaron 5 mediciones a cada réplica, para cada replica se seleccionó la que tenía mayor fill factor (FF).

Tabla 6 Resumen parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con *Aristotelia Chilensis* expuestas a 0 horas de exposición UV.

Replicas	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	Fill Factor(FF)	Eficiencia(%)
Eta-1	0,110	0,495	0,489	0,038
Eta-2	0,160	0,455	0,552	0,057
Eta-3	0,100	0,455	0,475	0,031
Eta-4	0,130	0,475	0,461	0,041
Promedio	0,125	0,470	0,494	0,042

	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	Fill Factor(FF)	Eficiencia(%)
Met-1	0,100	0,495	0,412	0,029
Met-2	0,130	0,475	0,529	0,044
Met-3	0,060	0,475	0,417	0,015
Met-4	0,070	0,455	0,323	0,013
Promedio	0,090	0,475	0,420	0,025

Tabla 7 Resumen parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con *Aristotelia chilensis* expuestas a 1 horas de exposición UV.

Replicas	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	Fill Factor(FF)	Eficiencia(%)
Eta-1	0,100	0,475	0,532	0,036
Eta-2	0,120	0,475	0,576	0,042
Eta-3	0,090	0,475	0,501	0,029
Eta-4	0,090	0,455	0,448	0,025
Promedio	0,100	0,470	0,514	0,033

Replicas	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	Fill Factor(FF)	Eficiencia(%)
Met-1	0,060	0,455	0,350	0,012
Met-2	0,080	0,455	0,456	0,023
Met-3	0,050	0,434	0,391	0,011
Met-4	0,040	0,434	0,319	0,008
Promedio	0,058	0,444	0,379	0,014

Tabla 8 Resumen parámetros fotovoltaicas de las DSSC construido con *Aristotelia chilensis* expuestas a 2 horas de exposición UV.

Replicas	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	Fill Factor(FF)	Eficiencia(%)
Eta-1	0,070	0,515	0,453	0,024
Eta-2	0,060	0,455	0,523	0,019
Eta-3	0,070	0,515	0,440	0,021
Eta-4	0,080	0,475	0,431	0,022
Promedio	0,070	0,490	0,462	0,022

Replicas	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	Fill Factor(FF)	Eficiencia(%)
Met-1	0,040	0,273	0,355	0,005
Met-2	0,050	0,293	0,474	0,010
Met-3	0,020	0,374	0,350	0,004
Met-4	0,020	0,313	0,282	0,003
Promedio	0,033	0,313	0,365	0,006

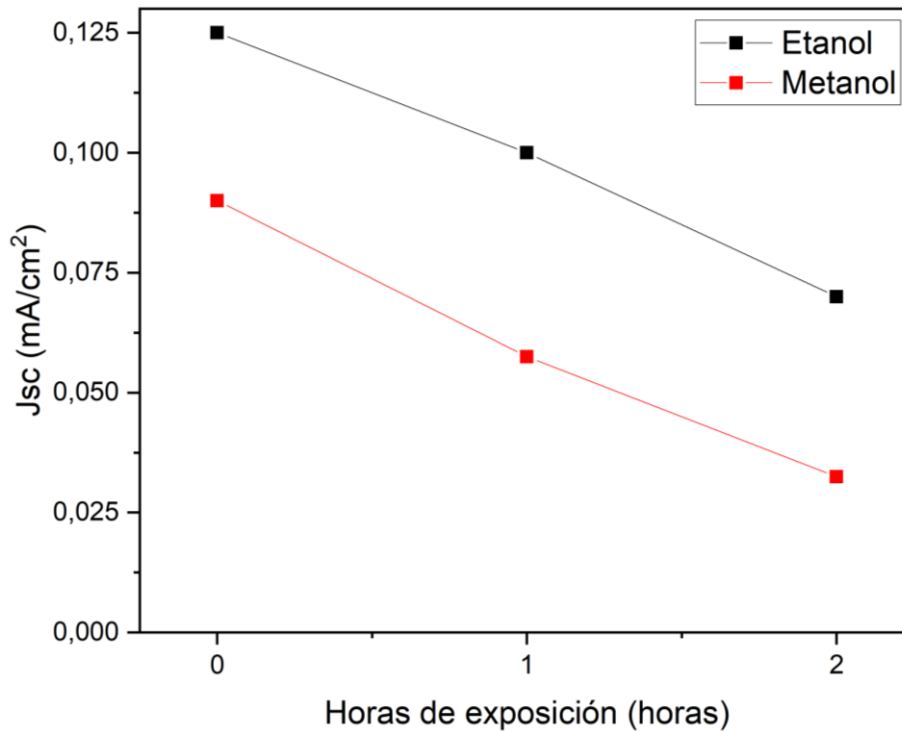


Figura 39 Resumen promedio de Jsc por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.

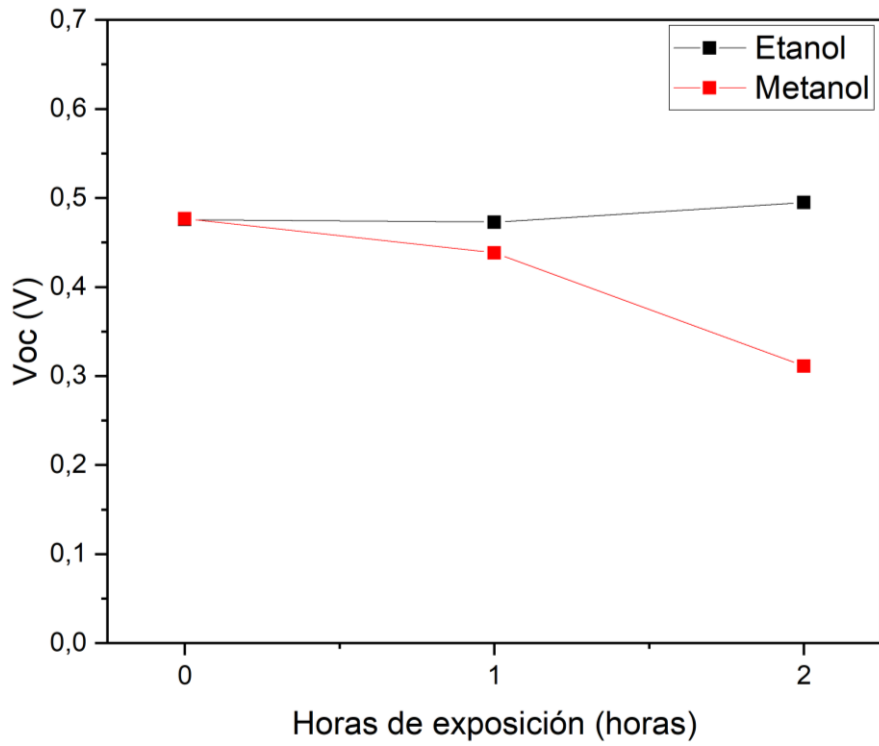


Figura 40 Resumen promedio de Voc por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.

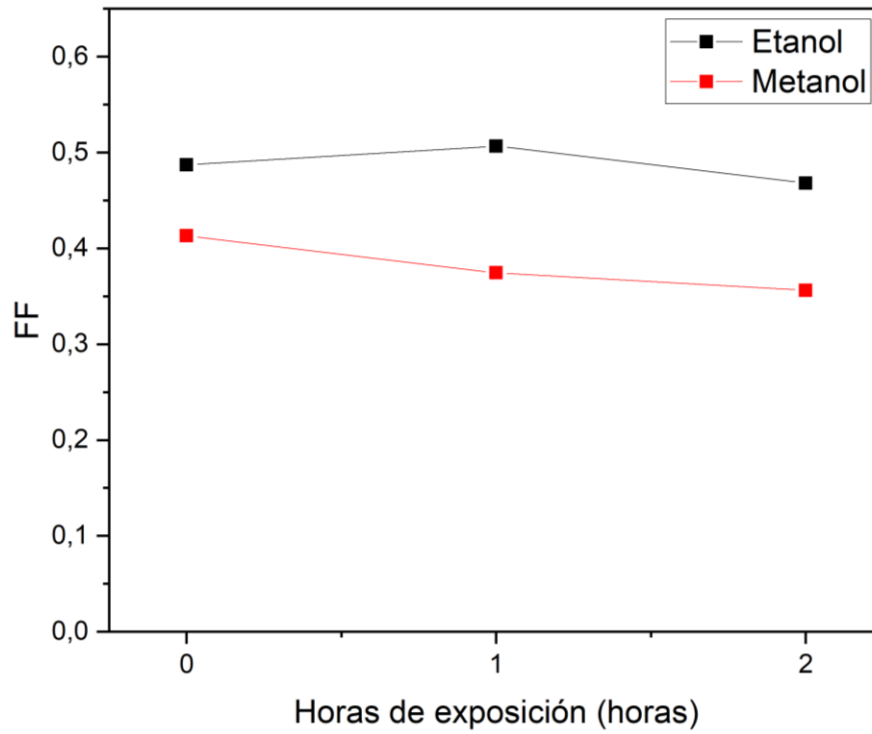


Figura 41 Resumen promedio de FF por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.

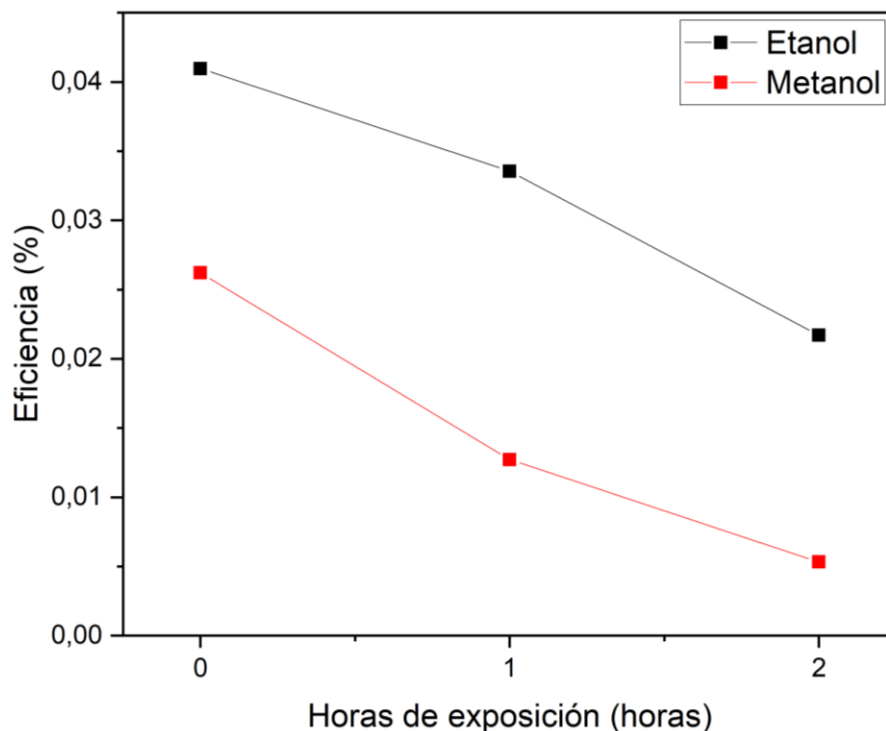


Figura 42 Resumen promedio de Eficiencia por las celdas de DSSC con extracto en etanol y metanol.

Como podemos observar de las Figuras 39 -a la- 42 la mejor celda solar entre las desarrolladas con etanol y metanol fue la de etanol, que presenta una mayor J_{sc} , V_{oc} , FF y la eficiencia, a las 2 horas de exposición a luz ultravioleta; por ejemplo, J_{sc} de aproximadamente $0,075 \text{ mA/cm}^2$, mientras que para las celdas con metanol fue de aproximadamente $0,025 \text{ mA/cm}^2$.

En este experimento se evidencio que la exposición a un agente degradante como lo es la luz ultravioleta, el solvente que obtuvo el mejor desempeño fue el del etanol. Es por esta razón que la selección de dicho solvente de extracción, etanol fue de mejor.

Se analizaron dos colorantes naturales, la *Aristolelia chilensis* y la *Spinacia oleracia*, finalmente se decidió utilizar el colorante natural de *Aristolelia chilensis* porque se obtuvieron mejores

parámetros fotovoltaico y por lo tanto mejor eficiencia de la celda construido. Este colorante natural se utilizó en la siguiente celda solar que fue desarrollada en esta tesis.

Celdas solares con nanopartículas de plata

Como el efecto plasmónico de las nanopartículas metálicas puede mejorar la absorción de la luz, se utilizaron nanopartículas de Ag durante el proceso de sensibilización junto con la tinta. Estas nanopartículas metálicas se fueron preparado adoptando la “**Ruta verde**”, mediante la cual se utilizaron extractos de *Aristolelia chilensis* como agente reductor para sintetizar estas nanopartículas.

Primero se realizó un estudio de molaridad para saber la molaridad de la sal de plata (AgNO_3) óptima para la síntesis de nanopartículas. Para esto se llevó a cabo un estudio de la absorbancia de extracto preparado a distinta molaridad de sal de plata, los espectros de absorbancia los podemos ver en la Figura 43 donde se utilizó 5 distintas molaridades, de 1mM, 3mM, 5mM, 7mM y 10mM. Figura 48 muestra la foto obtenido de la microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM). La forma observada mayoritariamente es esféricas, poco triangulares, y muy poco cilíndricas. El tamaño de partículas fue calculado y se muestra en la Figura 49. Por promedio, el tamaño será ~ 30 nm. Las nanopartículas de plata presentan picos de LSPR que van desde 380 -a- 460 nm. Las partículas esféricas típicas con un diámetro de aproximadamente 30 -a- 40 nm tienen el pico de LSPR a ~ 400 nm [(Xuan Li, 2010)].

Entre las dos bandas obtenido del espectro de absorción, un pico alrededor de 424 nm por la LSPR de nanopartículas de Ag, que atribuye a la oscilación transversal de los electrones y también

tiene contribuciones de la dispersión de la luz. El otro como un hombro a 610 nm debido a la SPR, es por la formación de partículas anisotrópicas. Si la simetría de las partículas disminuye, el pico de SPR aumenta. Este hombro se atribuye a la oscilación longitudinal de los electrones que puede desplazarse incluso hasta 1000 nm en la región del infrarrojo cercano y se originó a partir de nanopartículas anisotrópicas.

Según la teoría de Mie, las partículas anisotrópicas muestran 2-3 bandas, dependiendo de su forma (V.J.G. Cynthia Jemima Swarnavalli, 2010). Las nanopartículas de plata son particularmente deseables para aplicaciones de plasmón de superficie debido a su considerable mejora de los campos cercanos en comparación con las nanopartículas de oro, donde la mejora de la señal obtenida a partir de las nanopartículas de plata es más notable cuando el LSPR se activa con la luz incidente en una situación resonante.

El ajuste gaussiano para el espectro de absorción se realizó para obtener el máximo de anchura a media altura (*Full Width at Half Maximum, FWHM*) y el centro del pico. Los valores obtenidos se tabulan en la Tabla 9.

Considerando el máximo de resonancia plasmónico de LSPR y mínimo anisotrópico de las partículas, se eligió la molaridad de 5 mM que corresponde a la curva verde del espectro ya que esta presenta una forma óptima de dos picos.

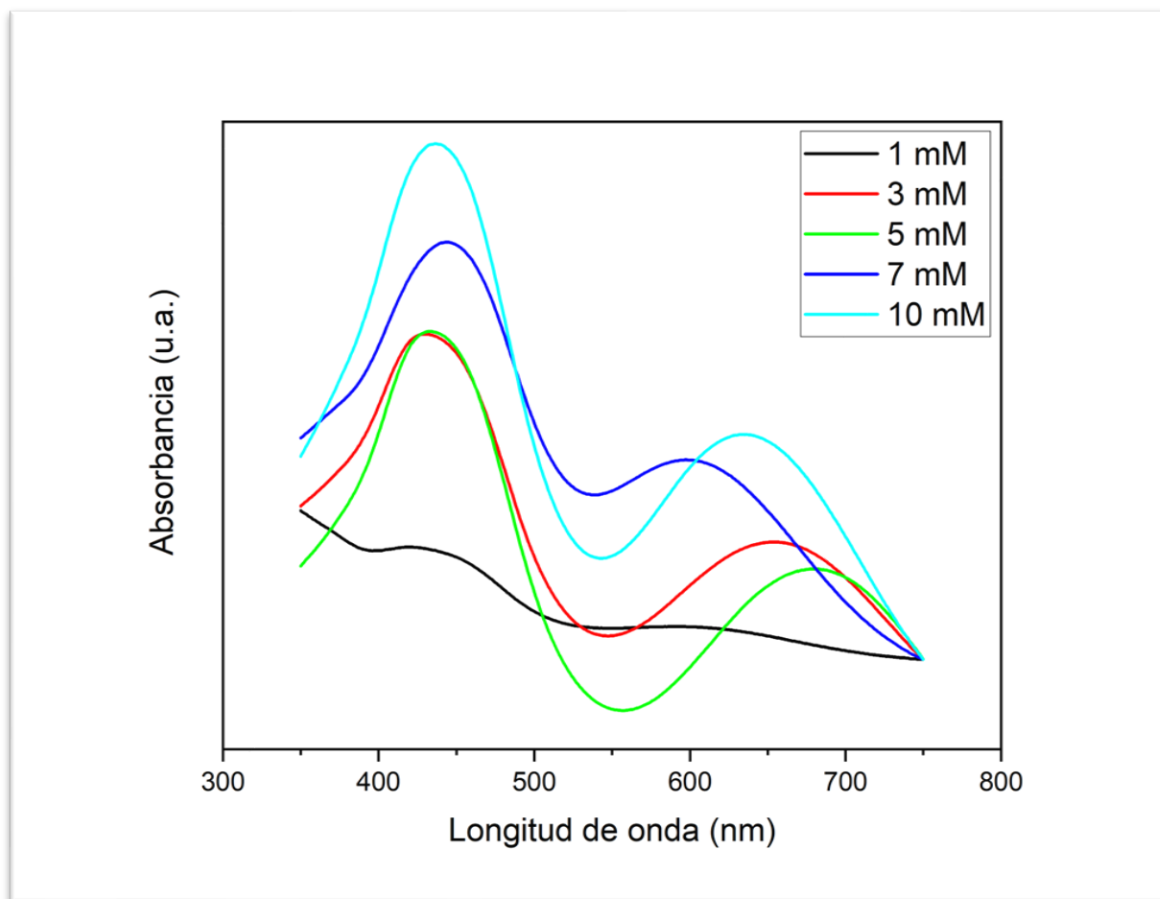


Figura 43 Curvas de absorbancia a distinta molaridad de concentración de nitrato de plata.

Tabla 9 Resumen FWHM y Pico Principal a distinta molaridad de nitrato de plata

Molaridad [mM]	Anchura a media altura FWHM [nm]	Pico Principal [nm]
1	32,88	419,62
3	108,35	432,42
5	117,82	434,72
7	110,72	441,56
10	127,60	436,02

Cálculo de cantidad de sal de AgNO₃ utilizado

Para calcular la cantidad de sal de plata (AgNO₃), la siguiente fórmula se utiliza para convertir la molaridad (M) a miligramos por litro (Mg/L).

$$\text{mg/L} = \text{M}(\text{mol/L}) \times \text{MW}(\text{g/mol}) \times 1000 \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde, mg/L es la concentración en miligramos por litro, M es la molaridad en moles por litro (M), MW es el peso molecular del soluto (g/mol). El peso molecular por AgNO₃ es = 107 + 14 + 48 = 169.9 g/mol. Teniendo los valores de la concentración en mg/L, el aumento en porcentaje en cada paso de la cantidad de sal fue calculado y los valores están listados en la Tabla 10.

Tabla 10 Resumen de a distinta molaridad de nitrato de plata

<i>Molaridad (mM)</i>	<i>Concentración (mg/L)</i>	<i>Aumento uso de Sal de AgNO₃ (%)</i>
1	169,87	0
3	509,61	200
5	849,35	66,66
7	1189,09	39,99
10	1698,7	42,857

Figura 44 muestra gráficamente la cantidad que se necesita para síntesis de las nanopartículas de plata. Como se puede observar, entre 3mM y 5mM se necesita muy poca cantidad de sal y por lo tanto elegimos de 5mM de concentración. Como referencia, la línea azul muestra un nivel de 75% de cantidad de sal.

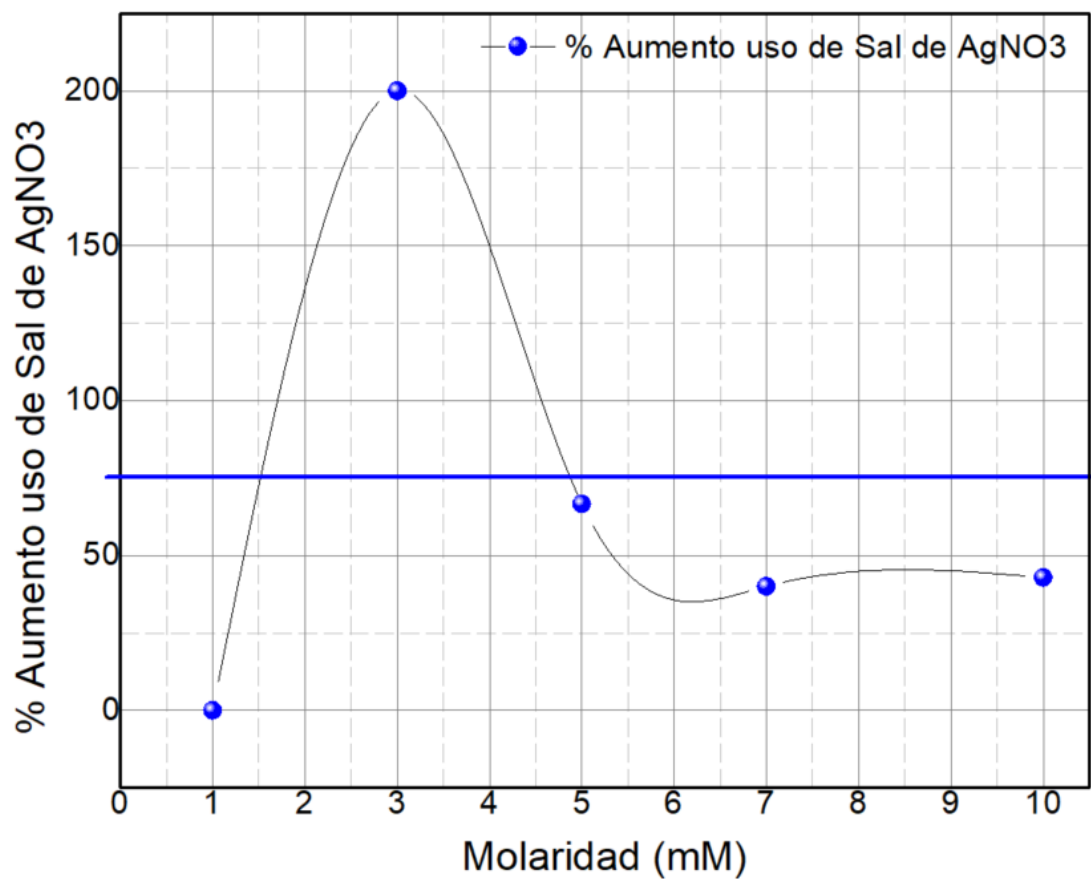


Figura 44 Muestra el porcentaje aumento de sal de AgNO₃ necesita para la síntesis de nanopartículas de plata por distintas molaridades de concentración de nitrato de plata. La barra azul es una referencia de 75%.

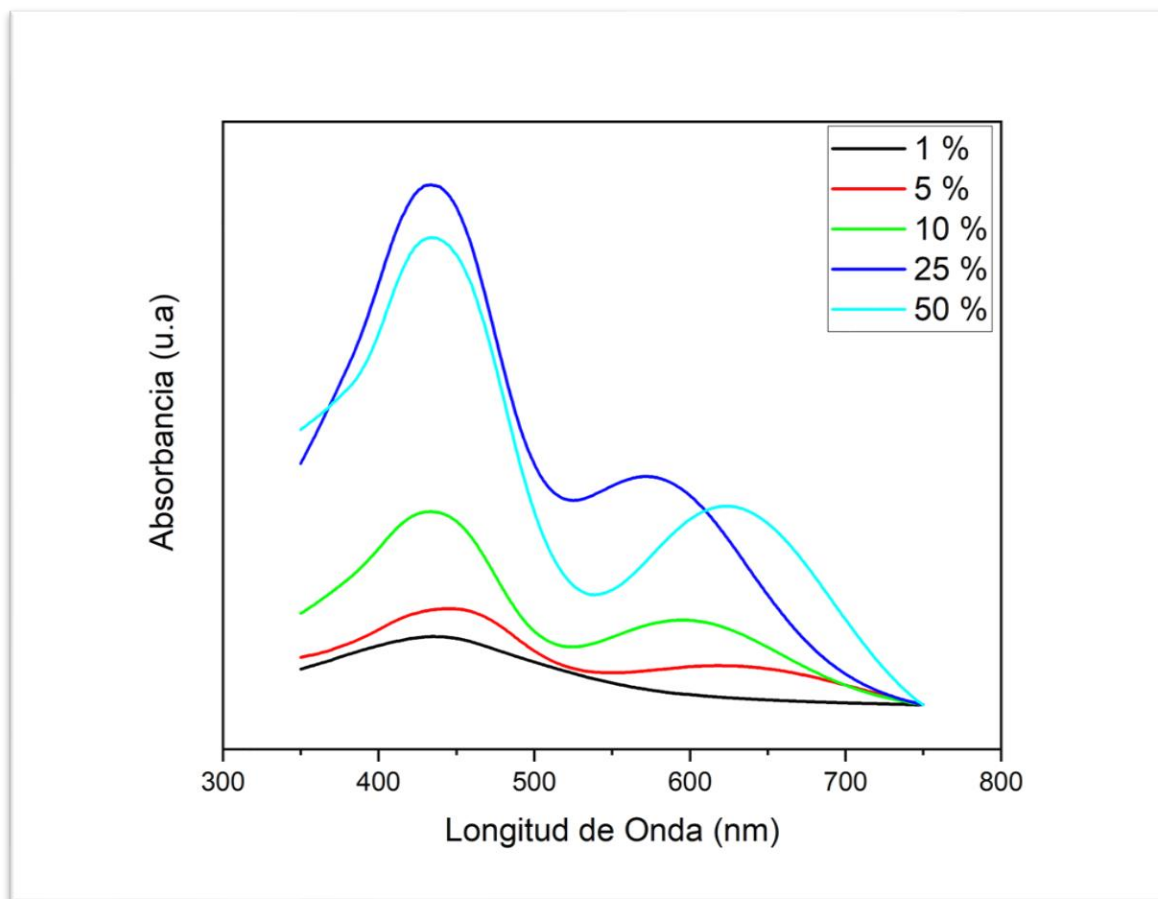


Figura 45 Curvas de absorbancia a distinto porcentaje de extracto de maqui.

También se realizó un estudio para averiguar con qué porcentaje de extracto de maqui se formaban mejor las nanopartículas de plata. Como los dos picos 430nm y del 610nm se expresa bien por 50% y se llegó a la conclusión observando la Figura 45 que el porcentaje optimo era el de 50% de extracto de sal de plata y 50% de extracto de maqui (línea colorado celeste), para la formación optima de las nanopartículas de plata.

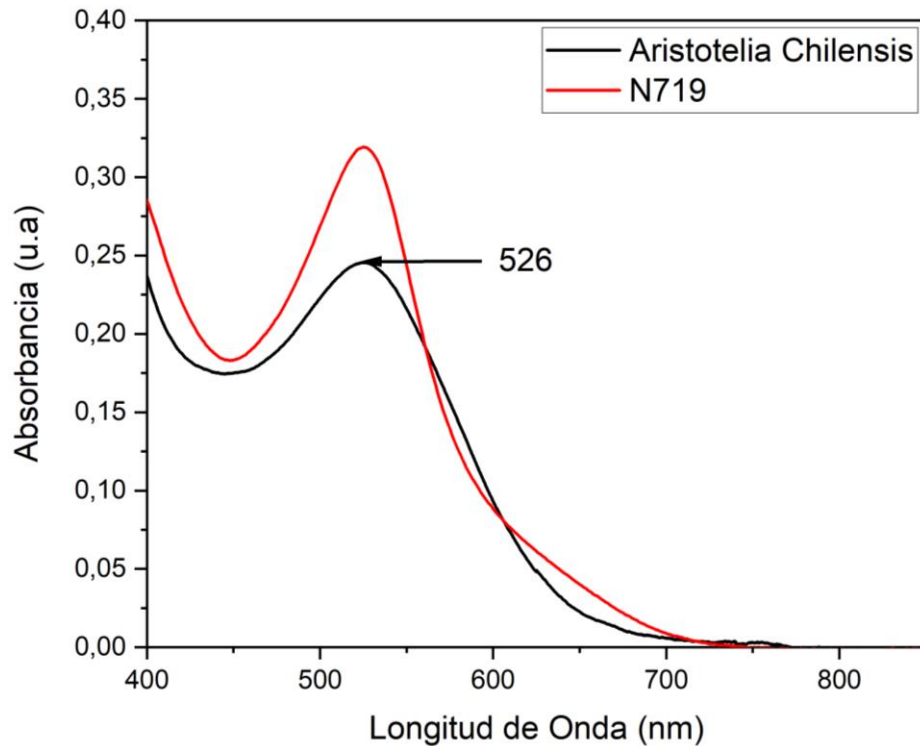


Figura 46 Curvas de absorción de *Aristotelia chilensis* y N719.

La comparación de los espectros de absorción de la *Aristotelia chilensis* y el colorante de rutenio, comercialmente más conocido como N719, se pueden observar en la Figura 46, uno de los picos principales del maqui que se encuentra en 526 nm, también podemos ver que el pico máximo del colorante de rutenio N719 se encuentra en la misma posición que el del *Aristotelia chilensis*, esto nos demuestra que el colorante de maqui es un muy buen candidato para reemplazar al colorante caro y sintético como de rutenio N719, .

El rendimiento general de un DSSC depende de la capacidad de absorción de luz del sensibilizador de colorante y de la difusión del electrón expulsado a través de la película

mesoporosa de TiO_2 . Las propiedades ópticas del colorante extraído de *Aristotelia chilensis* se investigaron mediante espectrometría UV-vis.

El extracto de *Aristotelia chilensis* exhibió una intensa absorción de banda ancha en la región visible con un pico de 526 nm. Esta intensa absorción en la región visible 450-600nm coincide con la reportada para la antocianina y es la razón de la eficiente colección de fotones en DSSC natural. Partes de plantas que contienen antocianinas han sido ampliamente investigadas para su uso como fotosensibilizadores en la fabricación de DSSC natural.

Además de su alto coeficiente de absorción en la región visible del espectro electromagnético, la presencia de grupos de anclaje hidroxilo y carbonilo en antocianinas permite su adsorción en la superficie de TiO_2 . Esta adsorción facilita la transferencia del electrón inyectado del tinte a la banda de conducción de TiO_2 , lo que mejora en última instancia la eficiencia del DSSC natural (Chapin & Fuller, 1954).

Para investigar la influencia del efecto de las nanopartículas de plata en los fotoelectrodos, se midieron los espectros de absorción UV-vis de los electrodos de película antes y después de cargar las nanopartículas de plata. Figura 47 indica que las películas de TiO_2 más co-sensibilización con N719 y nanopartículas de Ag tienen una

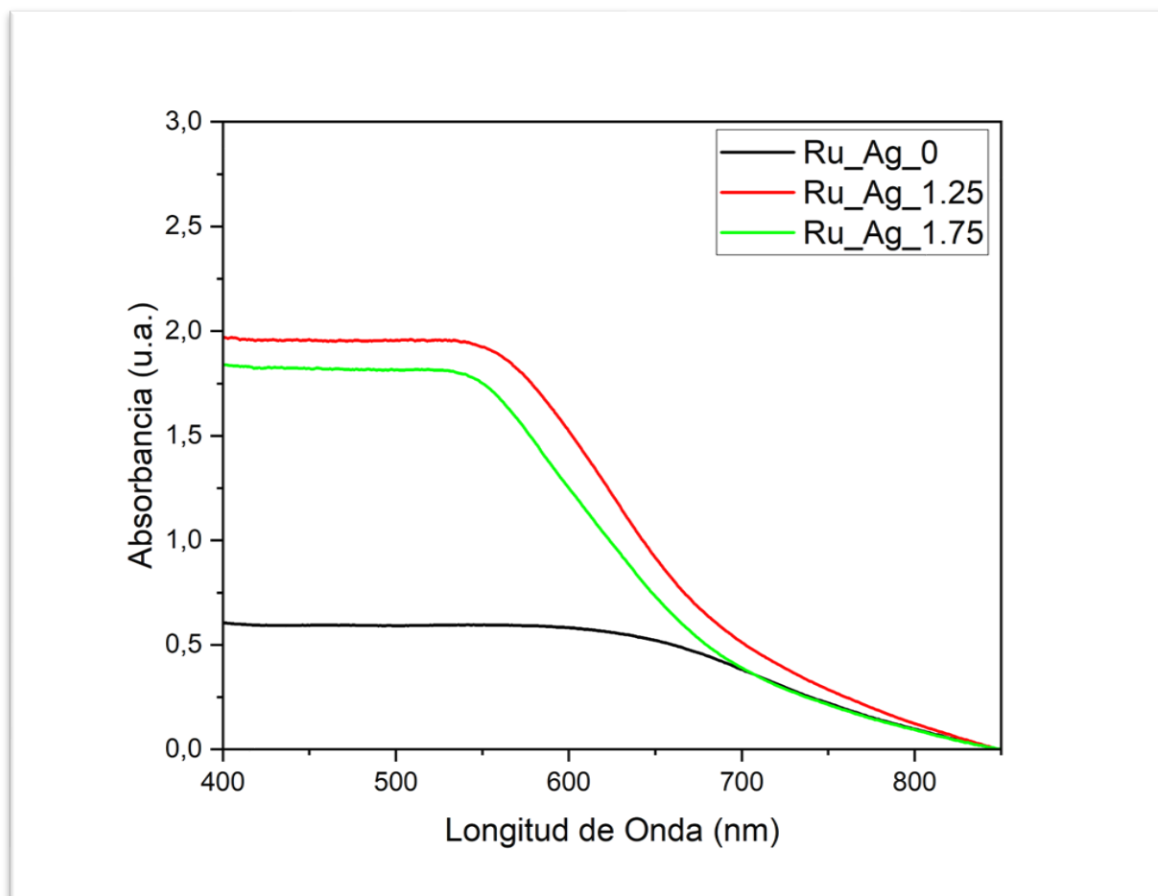


Figura 47 Curva de absorción para películas de dióxido de titanio y celdas co-sensibilizadas con colorante de N719 más nanopartículas de plata.

absorción de luz visible relativamente fuerte en contraste con el electrodo de película de TiO_2 sin co-sensibilizado con nanopartículas. Esto indica que la incorporación de nanoestructuras de Ag conduce a una mayor absorción de la luz solar de la molécula N719 por parte del plasmón, una mayor dispersión de la luz, lo que da como resultado una mayor captación de luz.

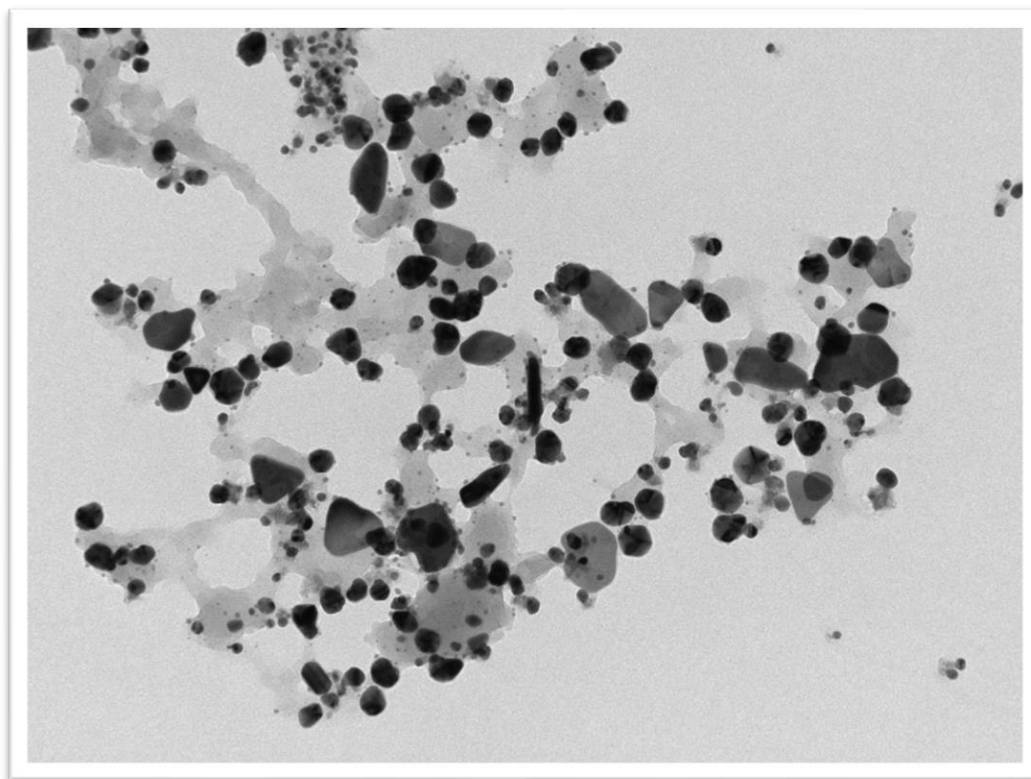


Figura 48 Figura TEM de las nanopartículas de plata.

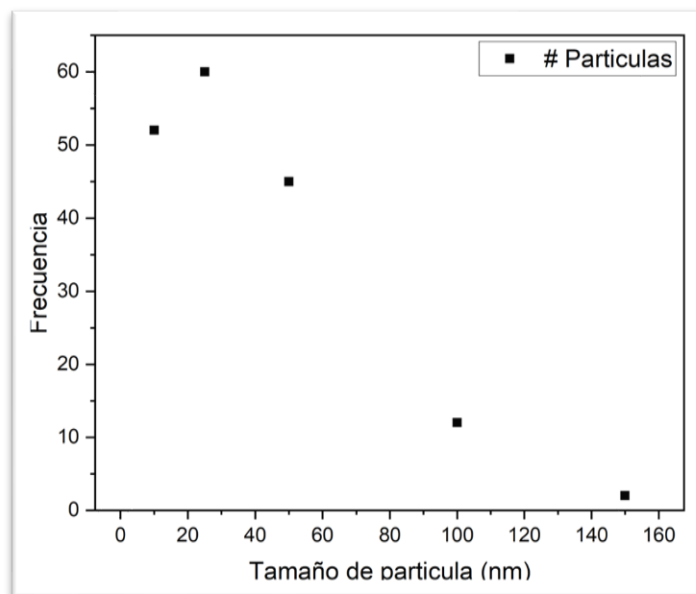


Figura 49 Frecuencia de partículas de plata.

La frecuencia por los tamaños de las partículas de plata se muestra en Figura 49. Del gráfico podemos observar que el tamaño de partícula con más frecuencia es el de ~30 nm. A las celdas se les asignó la siguiente nomenclatura como mostrado en la Tabla 11.

Tabla 11 Nomenclatura de las celdas solares de DSSC co-sensibilizado con NP de Ag

Nomenclatura	N719 (mL)	Nanopartículas de plata (mL)	Nanopartículas de plata (mg)	Concentración molar (mM)
Ru-0	10	0	0	0
Ru-Ag-1,25	8,75	1,25	0,22	0,204
Ru-Ag-1,75	8,25	1,75	0,30	0,278

Las curvas J - V de células hechas de electrodos de película TiO_2 y $TiO_2 - Ag$ se muestran en la Figura 50.

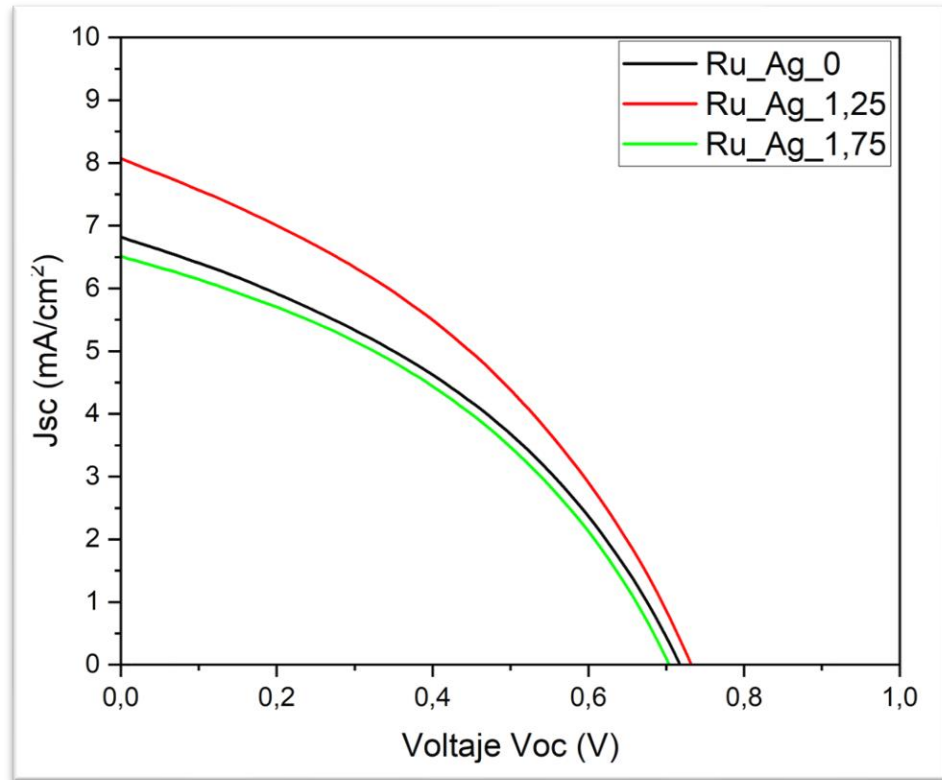


Figura 50 Curvas J - V de las celdas co-sensibilizadas con nanopartículas de plata.

El voltaje de circuito abierto V_{oc} y la densidad de corriente J_{sc} , dados por la curva J - V , se utilizaron para calcular la eficiencia de conversión de la luz a la electricidad. La eficiencia de la celda solar se calculó con la fórmula dado en la ecuación (15). Donde P_{in} es la potencia de la luz incidente por unidad de área y el factor de llenado FF . J_{max} y V_{max} eran la corriente y el voltaje máximos respectivamente, medidos mientras la celda estaba funcionando. El rendimiento fotovoltaico de la célula solar en términos de eficiencia, tensión y corriente se probó con una iluminación de masa de aire global estándar de 1,5

(AM 1,5G) con una irradiancia de $100 \left[\frac{mW}{cm^2} \right]$. Una serie de mediciones como 9 réplicas por cada muestra fue tomada.

El resumen de los parámetros fotovoltaicos se muestra en la Tabla 16. El resultado muestra que la incorporación de diferentes nanoestructuras metálicas trae una mejora eficiencia de conversión fotovoltaica (*Photovoltaic conversion efficiency*, PCE) de las células solares. Esto explica la mejor absorción de luz debido al LSPR y el transporte de electrones mejorado debido a las nanoestructuras de plata. Es obvio que el PCE depende del contenido de nanopartículas de plata en los fotoelectrodos. La densidad de corriente J_{sc} aumenta con el contenido incremental de nanopartículas de plata y alcanza un máximo para Ru-Ag-1,25 de $8,07 \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$.

Tabla 12 Promedio de los parámetros fotovoltaicas de las celdas solares co-sensibilizadas con nanopartículas de plata

Celdas	$J_{sc} \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	V_{oc} [V]	FF	η [%]	R_s [Ω]	R_{sh} [$K\Omega$]
Ru-0	6,82	0,717	38,4	1,882	33,984	0,246
Ru-Ag-1,25	8,07	0,727	38,1	2,240	32,084	0,200
Ru-Ag-1,75	6,51	0,696	39,6	1,799	34,708	0,280

Un mayor aumento del contenido de nanopartículas de plata (en la muestra Ru-Ag-1,75) reduce la densidad de corriente en un 4,5% en comparación con la muestra Ru-0. Las curvas J - V del DSSC muestran que los valores de J_{sc} , V_{oc} , FF y eficiencia dependen del contenido de nanopartículas de plata en los fotoelectrodos.

Los resultados de J_{sc} son consistentes con la medición de PCE, ya que el valor de J_{sc} es un resultado integrado de la densidad de fotocorriente en toda la longitud de onda de la respuesta del fotoelectrodo. El DSSC basado en Ru-Ag-1,25 exhibe la J_{sc} más alta de $(8,07 \left[\frac{mA}{cm^2} \right])$, mejorada en un 18,3% en comparación con Ru-0 $(6,82 \left[\frac{mA}{cm^2} \right])$. Los valores de V_{oc} aumentan ligeramente con el contenido incremental de NP Ag debido a la recombinación de carga suprimida en el fotoánodo $TiO_2 - Ag$ y alcanzan el máximo para Ru-Ag-1,25 con un aumento del 1,39 %. Un aumento en el contenido de NP Ag en fotoelectrodos resulta en una disminución en J_{sc} , V_{oc} , FF y eficiencia. La eficiencia máxima de las células es alcanzada por la muestra Ru-Ag-1,25, como podemos ver en la

Adición de nanopartículas aumenta la fotocorriente en la célula y aumenta la eficiencia de la célula. El factor de llenado indica que también se hicieron las celdas. Como mostraba en Figura 47 se puede observar que la absorbancia entre de las muestras Ru-Ag-1,25 y Ru-Ag-1,75 la anterior muestra alta absorbancia. Este es porque mayor cantidad de nanopartículas se puede formar aglomeración y por lo tanto podrá crear centros de recombinaciones entre los bordes de granos de las partículas por lo cual bajo la J_{sc} y V_{oc} resultando en bajo eficiencia. Como 9 ensayos fue realizado por cada una de las muestras (Ej. Ru-0, Ru-1,25 y Ru-1.75) y los parámetros fotovoltaicos están listados en las Tablas 13 -al- 15.

Tabla 13 Ensayo mediciones fotovoltaico por las celdas solares de Ru-0

Celdas Ru-0	$J_{sc} \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	$V_{oc} [V]$	FF	$\eta [\%]$	$R_s [\Omega]$	$R_{sh} [K\Omega]$
1	6,13	0,696	0,468	2,00	26,14	0,435
2	6,54	0,727	0,502	2,39	28,08	0619
3	5,80	0,735	0,556	2,37	28,08	0,891
4	7,25	0,707	0,326	1,67	35,83	0,146
5	6,82	0,717	0,384	1,88	33,98	0,246
6	6,81	0,664	0,353	1,59	18,01	0,207
7	6,44	0,690	0,347	1,54	19,73	0,203
8	6,75	0,681	0,340	1,56	21,24	0,186
9	6,90	0,694	0,350	1,68	17,61	0,216

Tabla 147 Ensayo mediciones fotovoltaico por las celdas solares de Ru-1,25

Celdas Ru-1,25	Jsc $\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$	Voc [V]	FF	η [%]	Rs [Ω]	Rsh [K Ω]
1	6,54	0,660	0,48	2,07	26,16	0,39
2	6,57	0,707	0,47	2,18	27,94	0,66
3	5,33	0,735	0,56	2,20	28,66	1,01
4	8,14	0,741	0,42	2,59	27,87	0,28
5	7,15	0,737	0,43	2,29	29,40	0,30
6	8,06	0,700	0,39	2,25	26,86	0,21
7	8,07	0,727	0,38	2,24	32,08	0,20
8	7,42	0,709	0,42	2,23	15,01	0,29
9	7,52	0,702	0,38	2,04	18,23	0,23

Tabla 15 Ensayo mediciones fotovoltaico por las celdas solares de Ru-1,75

Celdas Ru- 1,75	Jsc $\frac{mA}{cm^2}$	Voc [V]	FF	η[%]	Rs [Ω]	Rsh [KΩ]
1	5,68	0,668	0,41	1,57	28,95	0,29
2	7,14	0,703	0,41	2,06	29,93	0,26
3	7,11	0,707	0,40	2,01	27,77	0,25
4	7,25	0,717	0,41	2,17	30,09	0,29
5	7,08	0,696	0,39	1,95	30,69	0,26
6	6,51	0,707	0,35	1,91	29,91	0,18
7	5,03	0,543	0,33	0,91	32,37	0,18
8	4,99	0,702	0,37	1,29	18,32	0,26
9	5,57	0,706	0,37	1,47	22,40	0,23

Medición Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se ha utilizado a menudo para probar la cinética y la energía del transporte de carga y la recombinación en células solares sensibilizadas con colorante.

Se realizaron pruebas EIS de diferentes fotoelectrodos para estudiar las propiedades de transferencia de electrones en las interfaces dentro de DSSC. La Figura 51 muestra que el diámetro de estos semicírculos disminuye para las muestras Ru-Ag-1,75 y aumenta para Ru_Ag_1,25, lo que confirma una transferencia de electrones interfacial más rápida y una tasa de recombinación más baja dentro de las muestras en donde disminuyo. La Tabla 16 muestra el resumen de parámetros de impedancia por las celdas DSSC co-sensibilizado con nanopartículas de plata. Estos valores fueron calculados con las explicaciones dado en la sección de “Espectroscopia de impedancia EIS” en la página 91.

Tabla 16 Resumen de parámetros de impedancia por las celdas DSSC co-sensibilizado con nanopartículas de plata

Celdas	R_s [Ohm]	R_1 [Ohm]	R_2 [Ohm]	ω_{2max} [Hz]	τ_{2eff} [ms]
Ru-Ag-0	12,64	164,8	88,43	398	0,39
Ru-Ag-1,25	13,31	306,6	103,1	316	0,50
Ru-Ag-1,75	10,81	295,4	89,72	398	0,39

Es bien sabido que el valor de IPCE se puede definir como $IPCE = (LHE) \times (\eta_{inj}) \times (\eta_{cc})$, en el que LHE es la eficiencia de captación de luz, η_{inj} es la eficiencia de inyección de electrones y η_{cc} es la eficiencia de captación de electrones. Por lo tanto, la influencia de nanopartículas de plata en el IPCE se puede discutir simplemente con los factores de LHE, η_{inj} y η_{cc} . El LHE está determinado principalmente por la cantidad de colorante absorbido. De acuerdo con el resultado anterior de UV-Vis (Figura 47), asumimos que un mayor contenido de nanopartícula de plata conduce a una mayor LHE para los fotoelectrodos, pero el exceso de nanopartícula en Ru-Ag-1,75 puede reducir drásticamente la LHE debido a la pérdida significativa de carga de colorante. η_{cc} está relacionado con la competencia entre la recombinación de carga y el transporte de electrones en el fotoánodo. Los diagramas de Nyquist de EIS muestran dos semicírculos para cada muestra. El semicírculo izquierdo en la alta frecuencia (R_1) corresponde a la reacción redox de I^-/I_3^- en la interfase de contraelectrodo/electrolito de platino (Pt), y el semicírculo derecho en la frecuencia intermedia (R_2) se asigna al transporte de electrones en el metal sensibilizado con colorante interfase película de TiO_2 /electrolito y la resistencia al transporte de electrones en la película de TiO_2 . De la Medición Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se ha utilizado a menudo para probar la cinética y la energía del transporte de carga y la recombinación en células solares sensibilizadas con colorante.

Se realizaron pruebas EIS de diferentes fotoelectrodos para estudiar las propiedades de transferencia de electrones en las interfaces dentro de DSSC. La Figura 51 muestra que el diámetro de estos semicírculos disminuye para las muestras Ru-Ag-1,75 y aumenta para Ru_Ag_1,25, lo que confirma una transferencia de electrones interfacial más rápida y una tasa de recombinación más baja dentro de las muestras en donde disminuyo. La Tabla 16 muestra el resumen de parámetros de impedancia por las celdas DSSC co-sensibilizado con nanopartículas de plata. Estos valores fueron calculados con las explicaciones dado en la sección de “Espectroscopia de impedancia EIS” en la página 91.

Tabla 16 podemos observar que el tiempo de vida de los electrones es mayor en el caso de las celdas Ru-Ag-1.25, este mayor valor en comparación con las otras celdas está en concordancia con los valores de eficiencia expuestos en la Tabla 12.

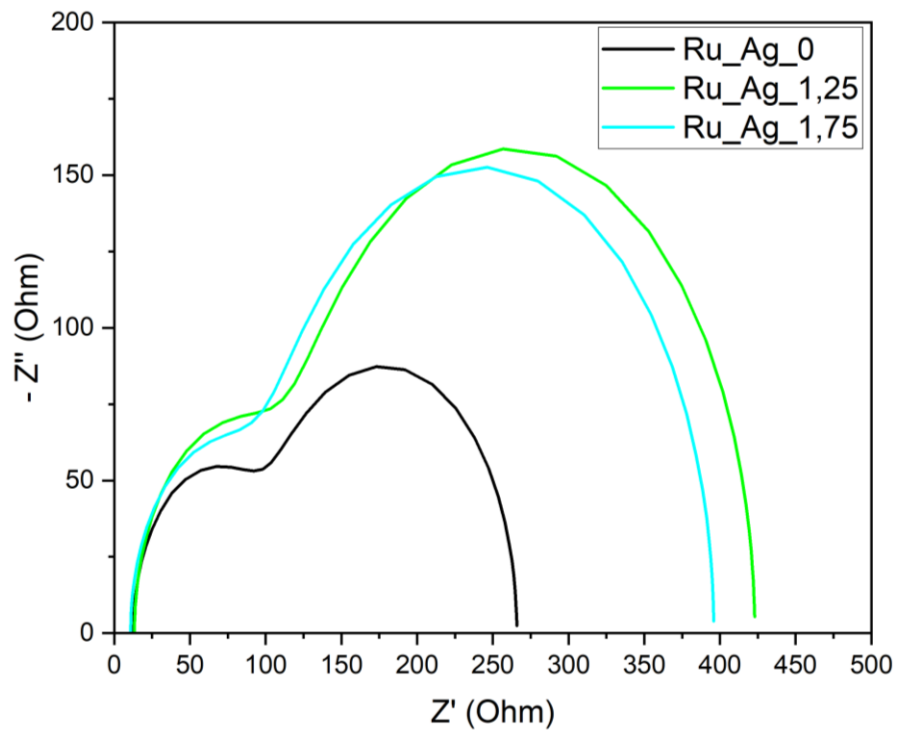


Figura 51 Resumen de grafico Nyquist para celdas con rutenio y nanopartículas de plata.

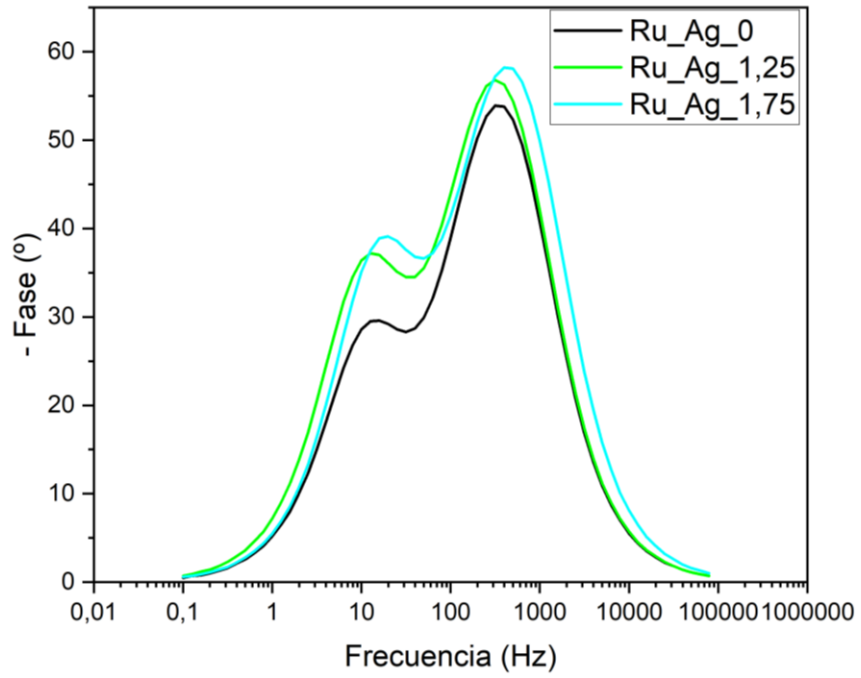


Figura 52 Resumen de grafico Bode para celdas con rutenio y nanopartículas de plata.

Celdas solares con puntos cuánticos de óxido de zinc

Como explicado anterior en la sección "Punto cuánticos de óxido de ZnO", pagina 98, las muestras fueron sintetizado con extracto de *Aristotelia chilensis* (Maqui) y co-sensibilizado con rutenio y punto cuántico de ZnO, con una relación de zinc/litio de 0,25 y otra relación zinc/litio 0,67.

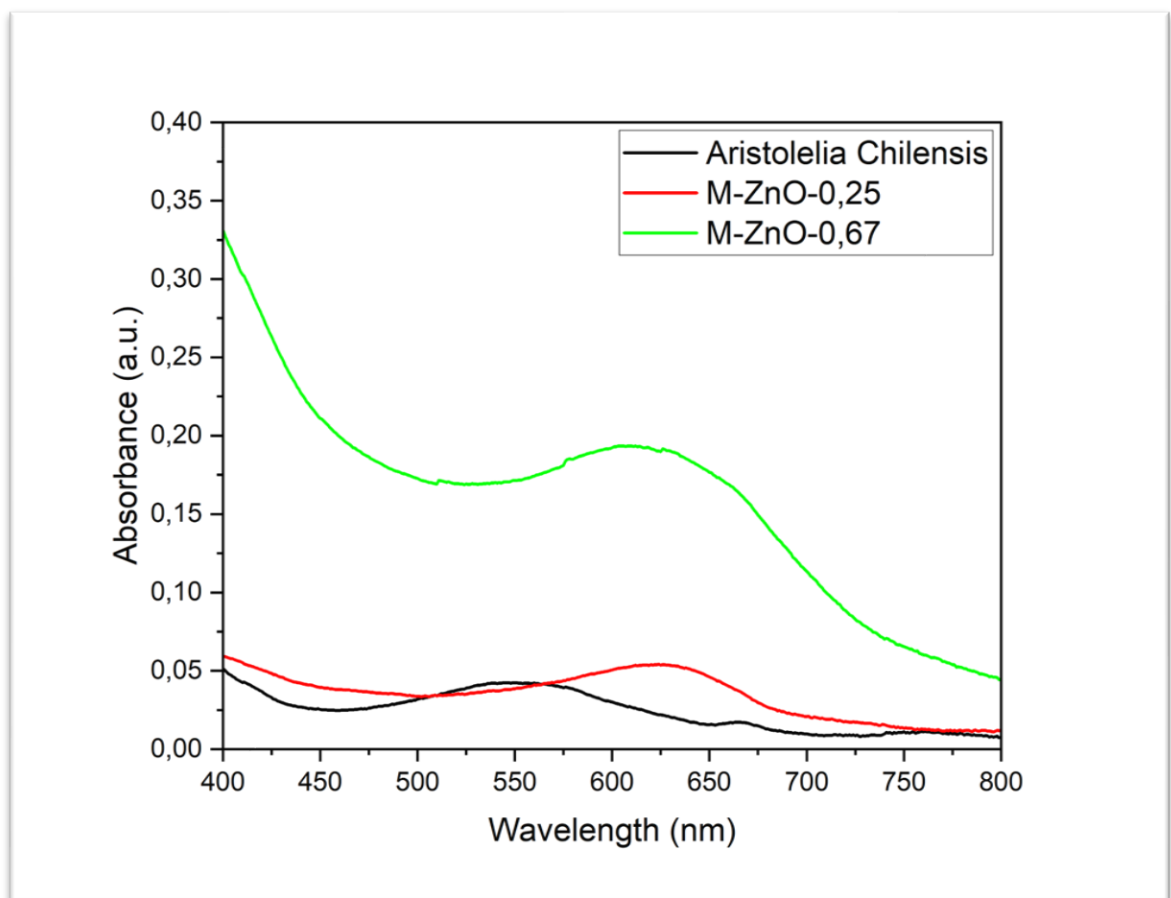


Figura 53 Absorbancia en solvente de los extractos de maqui y maqui con puntos cuánticos de ZnO.

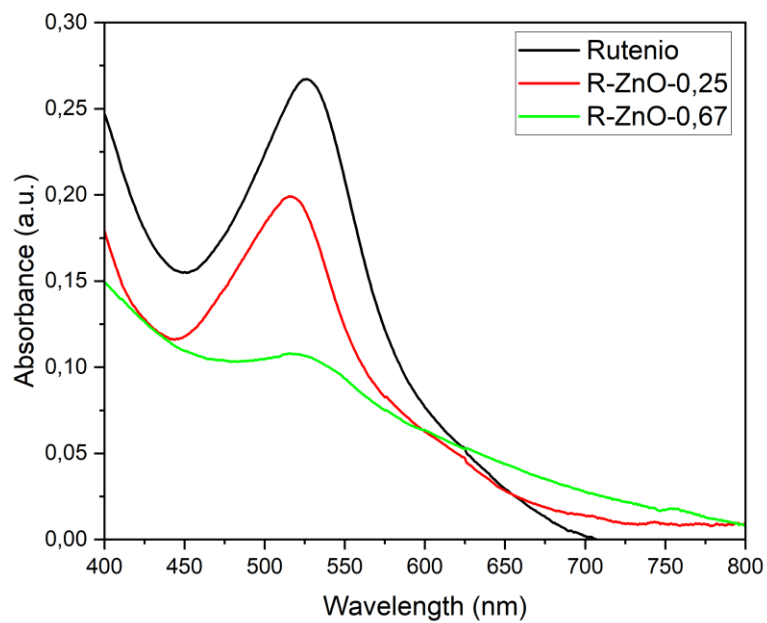


Figura 54 Absorbancia en solvente de los extractos de rutenio N719 y rutenio con puntos cuánticos de ZnO.

Tabla 17 Picos máximos en extracto de maqui y rutenio

Nombre	Pico máximo [nm]
Maqui	549
M-ZnO-0,25	624
M-ZnO-0,67	610
Rutenio	526
R-ZnO-0,25	516
R-ZnO-0,67	516

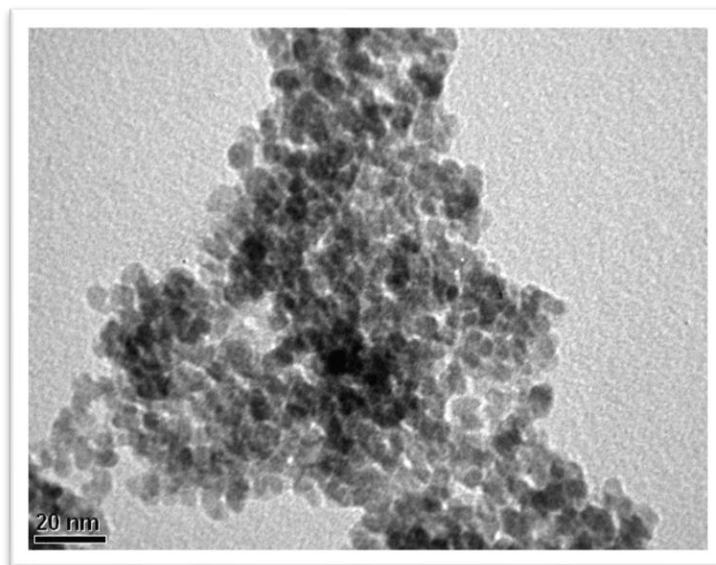


Figura 55 Imagen TEM de puntos cuánticos de ZnO.

En la Figura 53 podemos ver los picos de absorbancia de los extractos de maqui y maqui con puntos cuánticos. Figura 54 con el rutenio y rutenio con puntos cuánticos de ZnO. La Tabla 17 resume los picos máximos de absorbancia obtenido del medición de UV-Vis, ya que podemos ver que el pico máximo del extracto de maqui se mueve 75 nm hacia el rojo cuando es co-sensibilizado con puntos cuánticos etiquetados como M-ZnO-0,25 y es que se desplaza 61 nm en el rojo cuando es co-sensibilizado con puntos cuánticos etiquetados M-ZnO-0,67. En el caso del extracto de rutenio, el pico máximo cambia 10 nm hacia el ultravioleta cuando es co-sensibilizado para ambos puntos cuánticos etiquetados como R-ZnO-0,25 y R-ZnO-0,67.

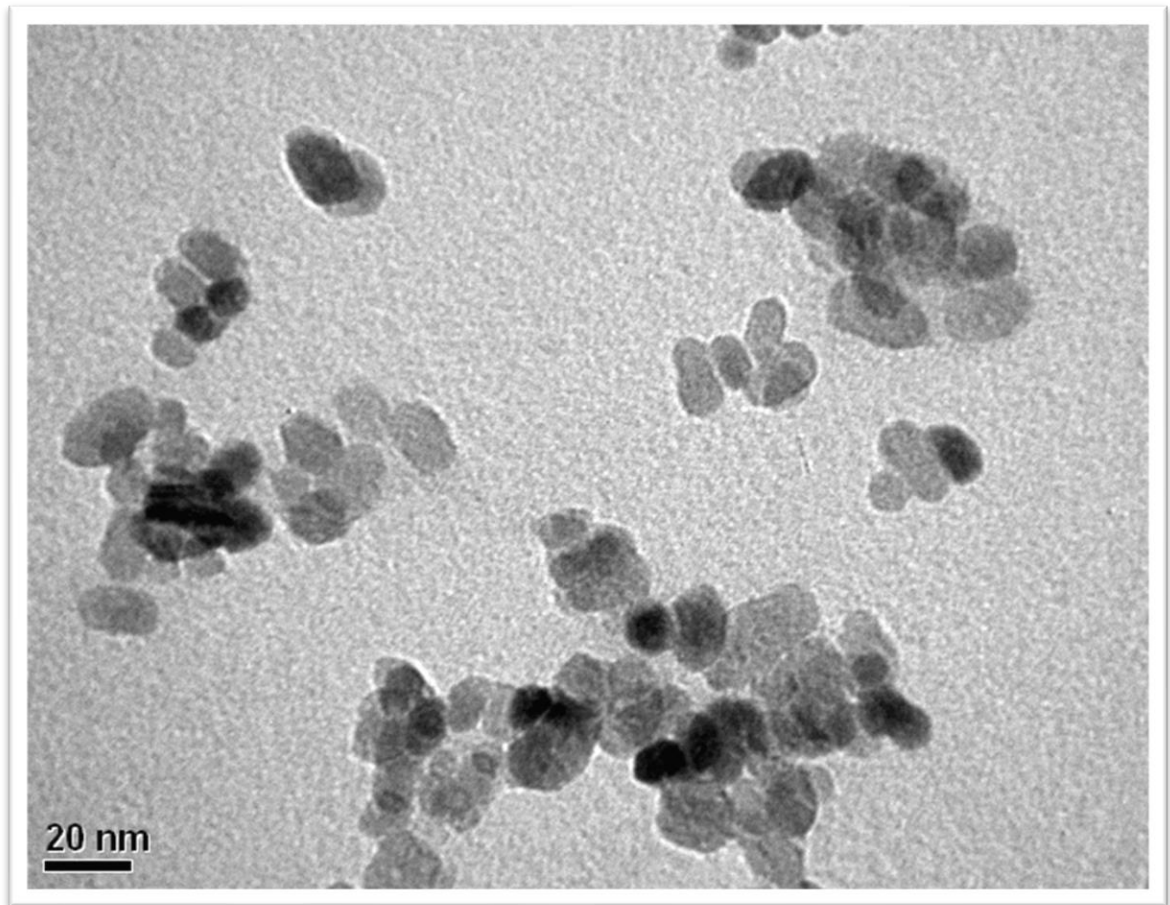


Figura 56 Imagen TEM de puntos cuántico de ZnO.

De las imágenes TEM (Figura 55 y 56) anteriormente expuestas se calculó que el tamaño promedio de los puntos cuánticos era de 6 nm para las muestras etiquetadas como ZnO_0,25 y de 11 nm para las etiquetadas como ZnO_0,67.

Se realizó un estudio de degradación de las celdas solares desarrolladas en el transcurso del tiempo, se tomaron mediciones de corriente y voltaje, cuando se desarrollaron las celdas solares 0 horas, 72 horas, 96 horas y 120 horas.

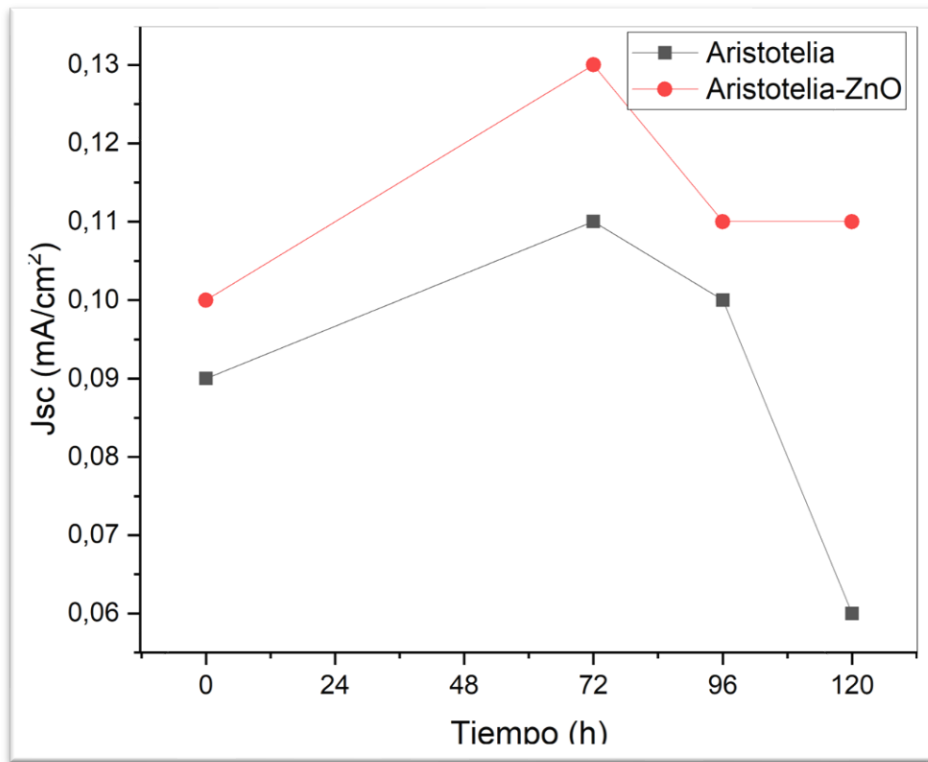


Figura 57 Gráfico de densidad de corriente.

En el gráfico de la Figura 57 se muestra las curvas de densidad de corriente J_{sc} versus tiempo, como podemos observar las celdas con puntos cuánticos obtienen una mayor densidad de corriente. También podemos observar de la curva, que se produce un aumento en la densidad de corriente con respecto a las 72 horas de desarrollo, esto se debe a que el electrolito tiempo el tiempo suficiente para llegar a todos los rincones dentro de la película de dióxido de titanio.

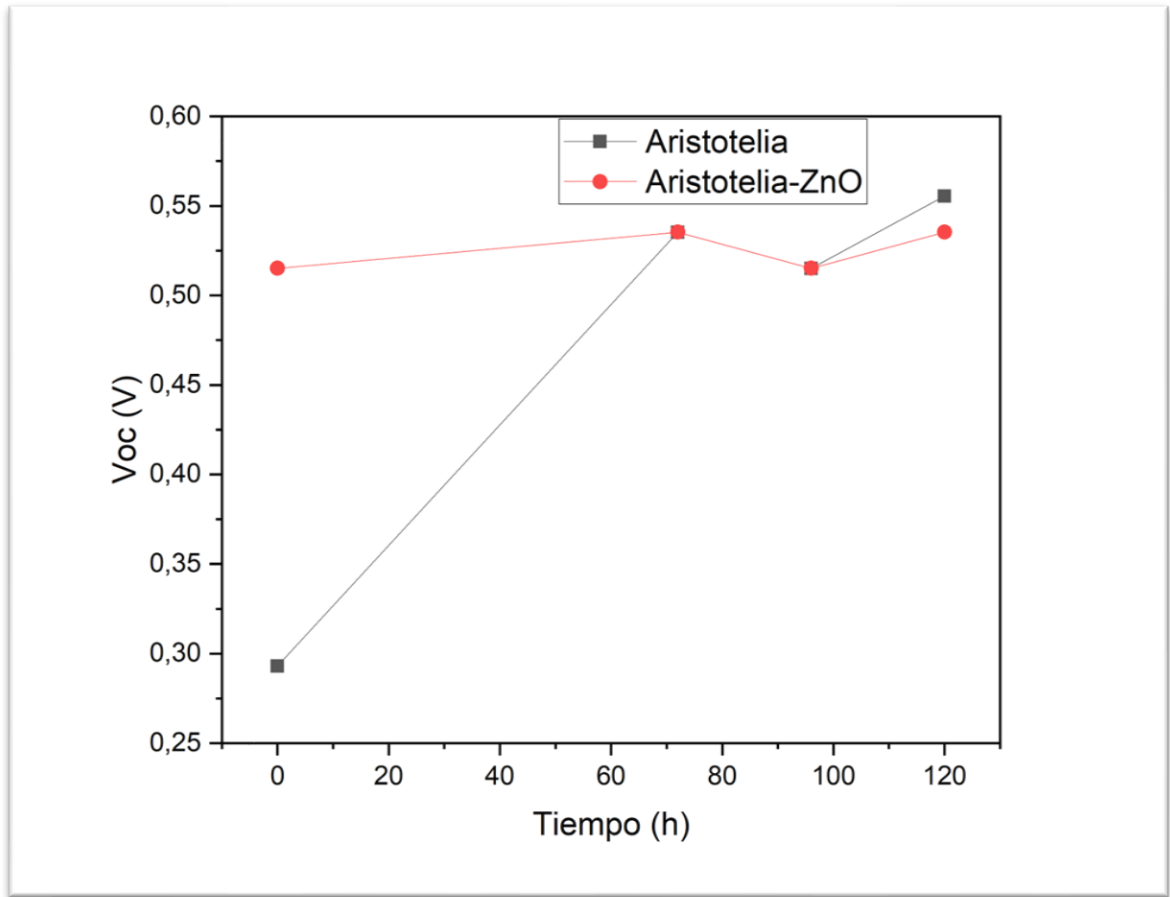


Figura 58 Grafico de voltaje de circuito abierto.

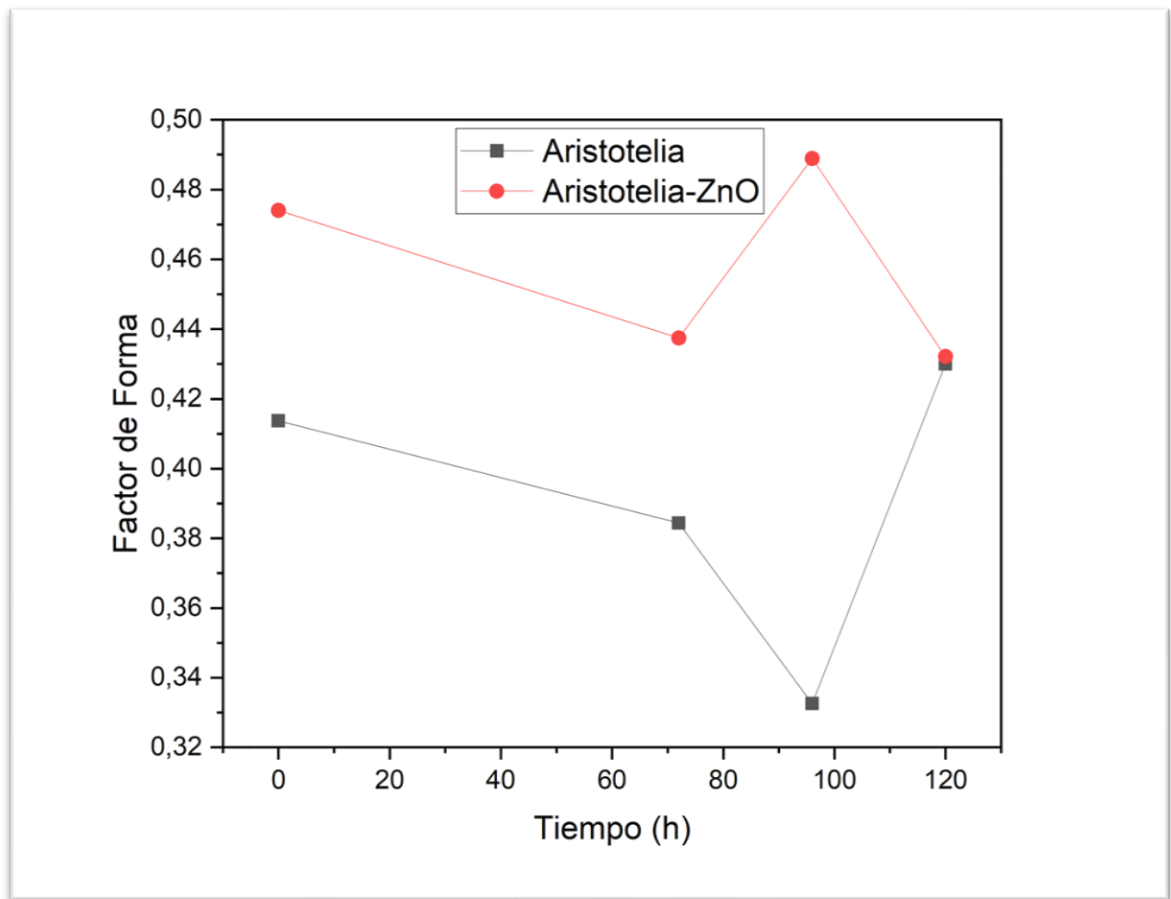


Figura 59 Grafico de factor de forma.

En el grafico (Figura 59) podemos observar las curvas del factor de forma de las celdas solares desarrolladas, podemos observar una tendencia a la disminuci3n del factor de forma de las celdas, esto se debe a que las celdas pierden con el tiempo el electrolito por evaporaci3n, afectando con esto la densidad de corriente y por consiguiente el factor de forma.

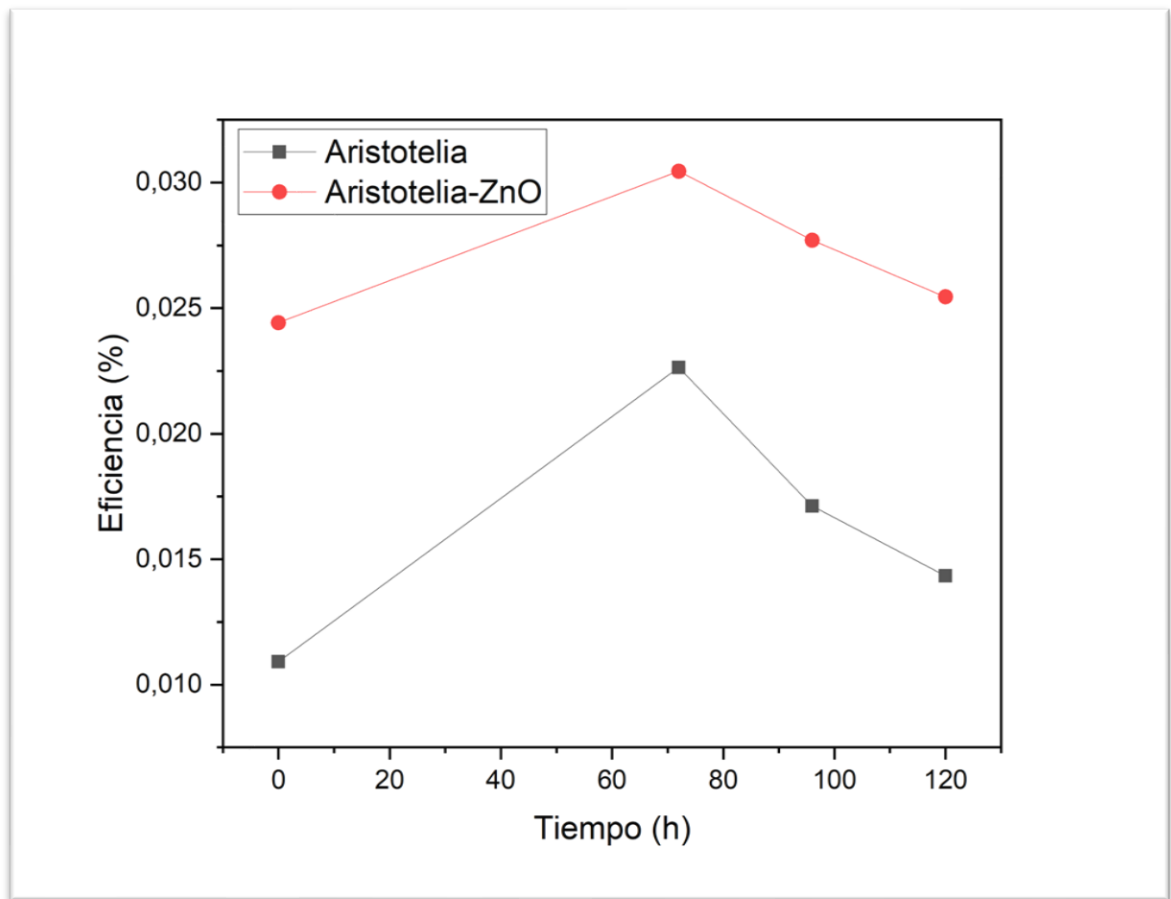


Figura 60 Grafico de eficiencia.

En el grafico (Figura 60) podemos observar las curvas de eficiencia de las celdas desarrolladas, mediante lo expuesto anteriormente en los gráficos de densidad de corriente, la eficiencia en una primer medida aumenta y luego disminuye con el tiempo, la disminución con el tiempo es esperable por la degradación principalmente del electrolito en la celda solar, y el aumento en la primera medición a las 72 horas se explica por la razón de que electrolito se ve inmerso en un mayor volumen con el tiempo, alcanzando un máximo entre las 0 y 72 horas.

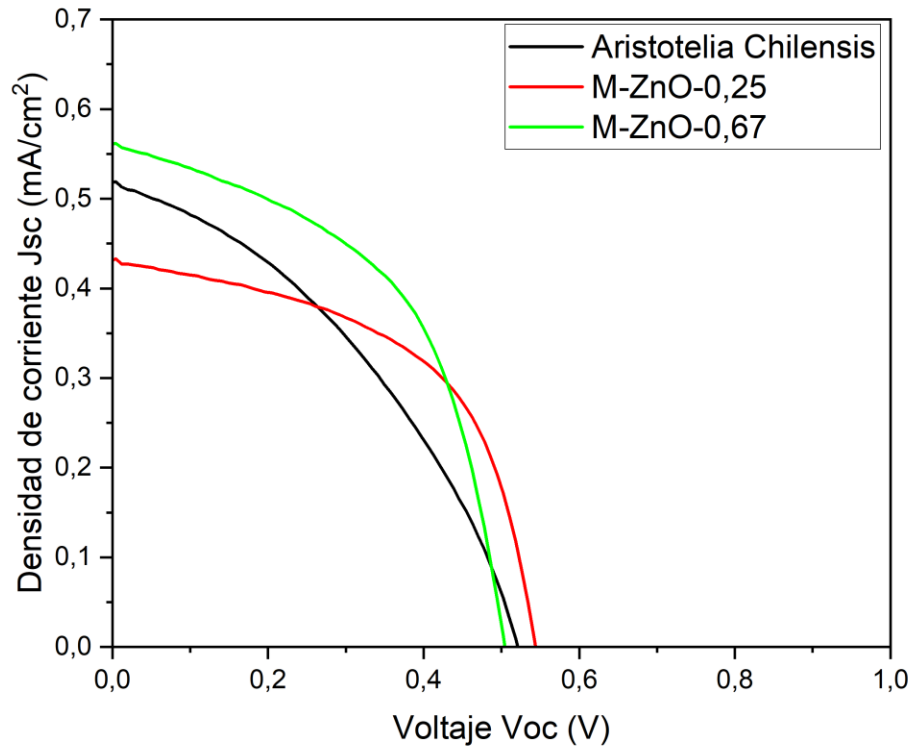


Figura 61 Grafico de densidad de corriente de punto cuántica de ZnO con extracto de maqui.

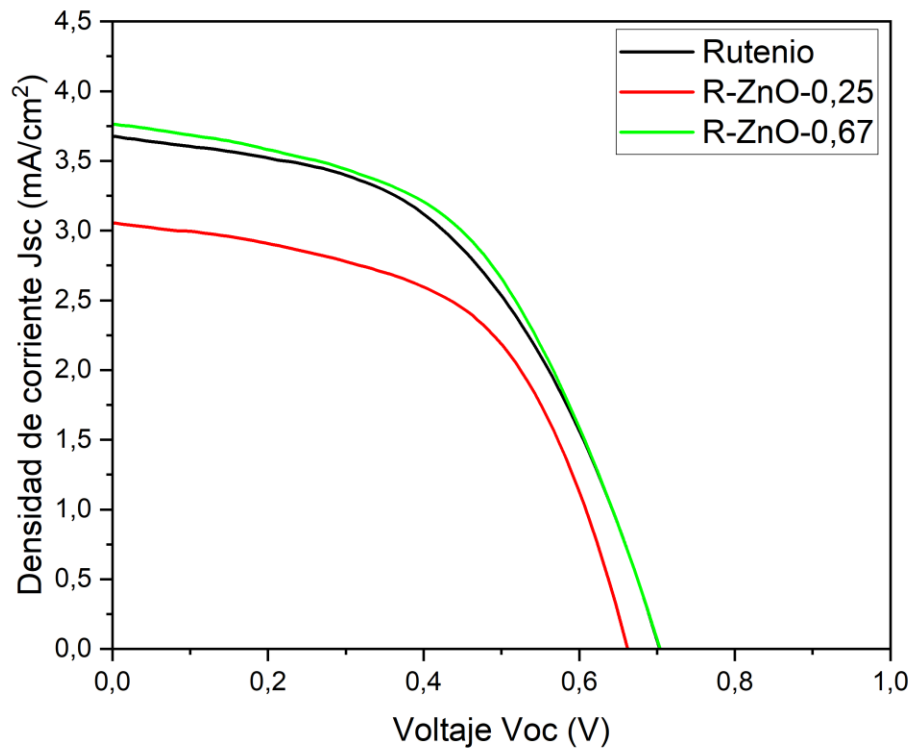


Figura 62 Gráfico de densidad de corriente de punto cuántica de ZnO con extracto de rutenio.

Tabla 18 Resumen de características fotovoltaica por las celdas construido con punto cuánticos de ZnO

Celdas	Jsc (mA)	Voc (V)	Vmax (V)	Jmax (mA)	Pmax (mW)	FF (%)	Eficiencia η (%)	Rs (Ohm)	Rsh (KOhm)
Maqui	0,52	0,51	0,31	0,33	0,10	38,82	0,10	18,38	2,88
Mq-ZnO- 0,25	0,43	0,54	0,41	0,31	0,13	54,40	0,12	19,60	6,16
Mq-ZnO- 0,67	0,56	0,50	0,36	0,40	0,15	51,81	0,14	19,36	3,72
Rutenio	3,67	0,70	0,45	2,85	1,29	50,04	1,29	20,13	1,33
Ru-ZnO-0,25	3,05	0,65	0,46	2,36	1,11	55,41	1,10	15,55	1,48
Ru-ZnO-0,67	3,76	0,70	0,46	2,88	1,35	51,12	1,35	28,09	1,30

Para evaluar los colorantes naturales extraídos del maqui, se utilizó una concentración de 1000 mg de maqui por 0,1 litros como sensibilizador en la capa de TiO₂. El área de exposición luminosa efectiva del DSSC se mantuvo en 1 cm² y el rendimiento del dispositivo se obtuvo bajo AM 1,5 de luz solar con una intensidad luminosa de 100 mW/cm² y 25 °C. Parámetros eléctricos como la densidad de corriente de cortocircuito *Jsc*, voltaje de circuito abierto *Voc*, factor de forma *FF*, voltaje máximo *Vmax*, densidad de corriente máxima *Jmax*, potencia máxima *Pmax*, eficiencia de conversión η , resistencia de la serie *Rs*, derivación de resistencia *Rsh* usando solo maqui, maqui con ZnO-0,25, maqui con ZnO-0,67, rutenio N719, rutenio con ZnO-0,25 y rutenio con ZnO-0,67 se resumen en la Tabla 18.

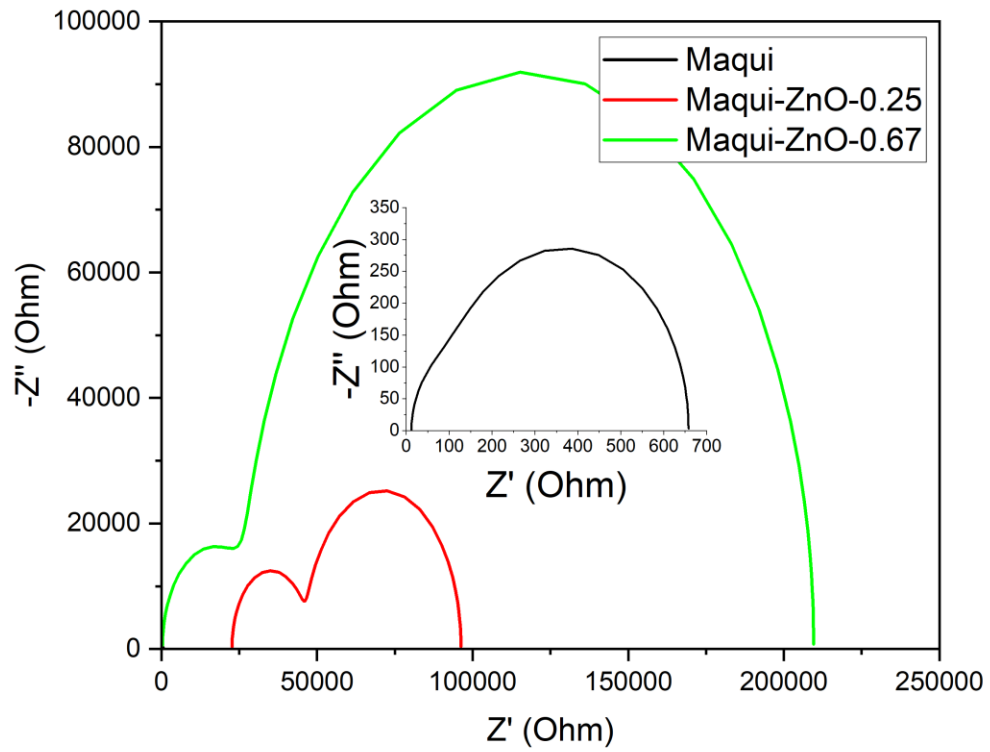


Figura 63 Resumen grafico Nyquis de punto cuántica de ZnO con extracto de maqui.

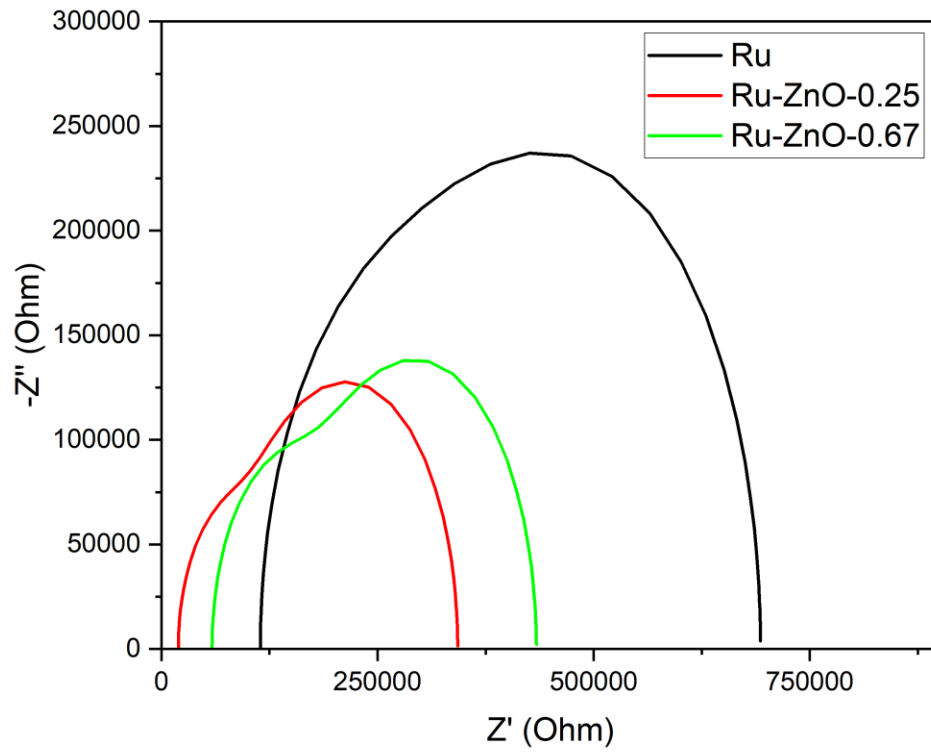


Figura 64 Resumen grafico Nyquis de punto cuántica de ZnO con extracto de rutenio.

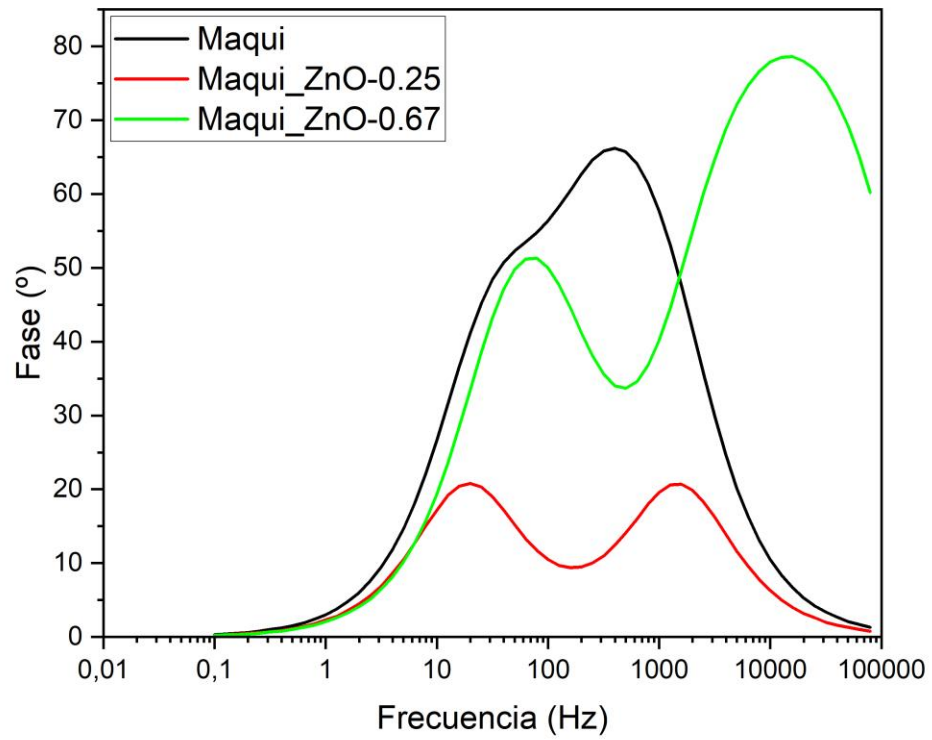


Figura 65 Resumen grafico Bode de punto cuántica de ZnO con extracto de maqui.

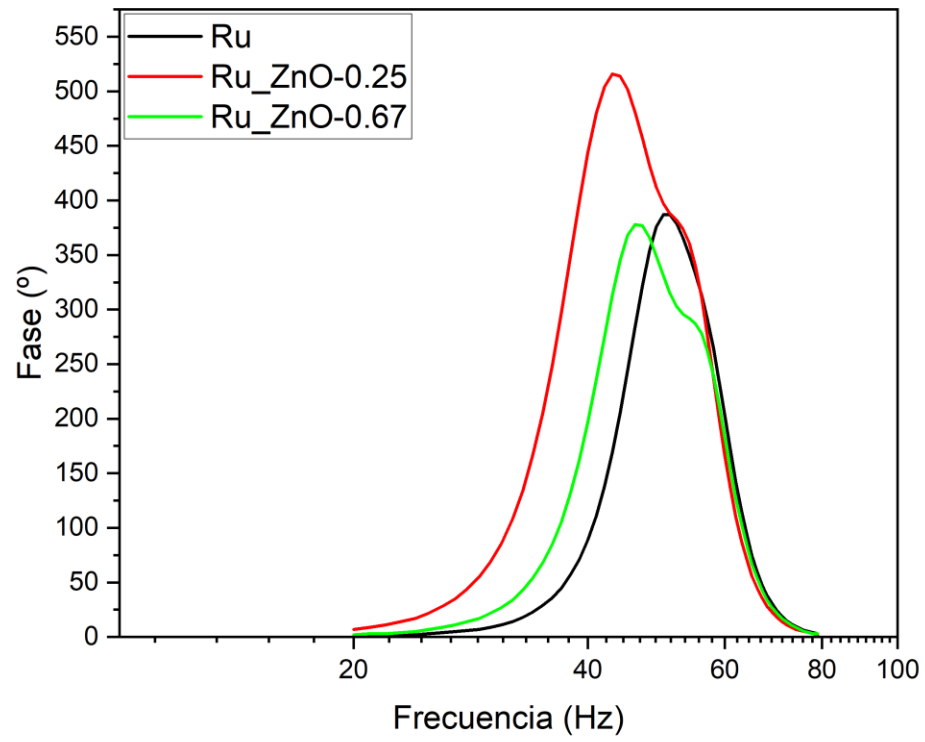


Figura 66 Resumen grafico Bode de punto cuántica de ZnO con extracto de rutenio.

Tabla 19 Resumen de parámetros de impedancia por las celdas construido con punto cuánticos de ZnO

Celdas	R_s [Ohm]	R_1 [Ohm]	R_2 [Ohm]	ω_{2max} [Hz]	τ_{2eff} [s]
Maqui	11,82	96,17	549,8	15,85	0,063
Mq-ZnO- 0,25	322,4	26203,5	183100	25,12	0,039
Mq-ZnO- 0,67	22664,3	49931,4	23691,7	12,59	0,079
Rutenio	114,4	198,4	380,2	15850	60×10^{-3}
Ru-ZnO-0,25	19,61	86,67	236,4	19950	$50,12 \times 10^{-6}$
Ru-ZnO-0,67	58,56	247,1	128	15850	60×10^{-3}

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utiliza para entender y analizar los mecanismos de transporte de electrones dentro de un sistema electroquímico, como DSSC. Esta caracterización se realiza inyectando una pequeña amplitud de tensión alterna a las celdas solares, para producir las señales de voltaje y corriente a una frecuencia específica ω . Luego con estos datos de impedancia podemos obtener los diagramas de Nyquist y Bode. Sobre la base de la forma de la respuesta de impedancia puede evaluarse el transporte de electrones en la película mesoporosa TiO_2 , la recombinación de electrones en la interfaz TiO_2 /electrolito, la transferencia de carga en el electrodo contador y la difusión del par redox en el electrolito.

La Figura 24 muestra un grafo Nyquist común que comprende tres semicírculos de espectros de impedancia que representan el análisis de EIS en diferentes regiones de frecuencia. El primer semicírculo en la región de alta frecuencia corresponde a la combinación paralela de resistencia a la transferencia de carga del contraelectrodo R_{pt} y la capacitancia Helmholtz C_{pt} , Considerando que el segundo semicírculo en la región de frecuencia intermedia representa la resistencia a la recombinación R_{ct} o R_r y la capacitancia química C_{μ} en la interfaz semiconductor/colorante/electrolito y el tercer semicírculo en la región de baja frecuencia representa la resistencia de Warburg de los iones triyoduro con electrolito Z_d . Finalmente, R_s que representa la resistencia de la hoja, es el desplazamiento inicial de los espectros desde el inicio.

De la Tabla 19 podemos observar que el tiempo de vida de los electrones es mayor tanto para los puntos cuánticos de óxido de zinc con relación de litio de 0,67 co-sensibilizados con maqui (*Aristotelia chilensis*) y rutenio N719, este mayor valor de tiempo de vida es concordante con los resultados de eficiencia expuestos en la Tabla 18.

Celdas solares con colorantes de algas

La resistencia interna y la cinética de transferencia de carga de fotoánodos de TiO₂ sensibilizados con PC y PE con y sin irradiación solar AM 1,5 100 [$\frac{mW}{cm^2}$] con 0,005[V] de tensión de polarización aplicada a temperatura ambiente se midieron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Tabla 20 Resumen características de impedancia de las celdas solares con PC y PE con iluminación

Celda en iluminación	R _s [Ohm]	R ₁ [Ohm]	R ₂ [Ohm]	ω_{2max} [Hz]	τ_{CB} [s]
PC	38,44	427,3	16080	0,79	0,20
PE	29,89	4640	3692	2,51	0,06
TiO₂	36,17	823,3	19530	0,79	0,20

Tabla 21 Resumen características de impedancia de las celdas solares con PC y PE en oscuridad

Celda en oscuridad	R_s [Ohm]	R_1 [Ohm]	R_2 [Ohm]	ω_{2max} [Hz]	τ_{CB} [s]
PC	36,40	44890	531	0,31	0,51
PE	29,49	482,9	10530	1,25	0,12
TiO ₂	40,06	39910	964,8	0,50	0,31

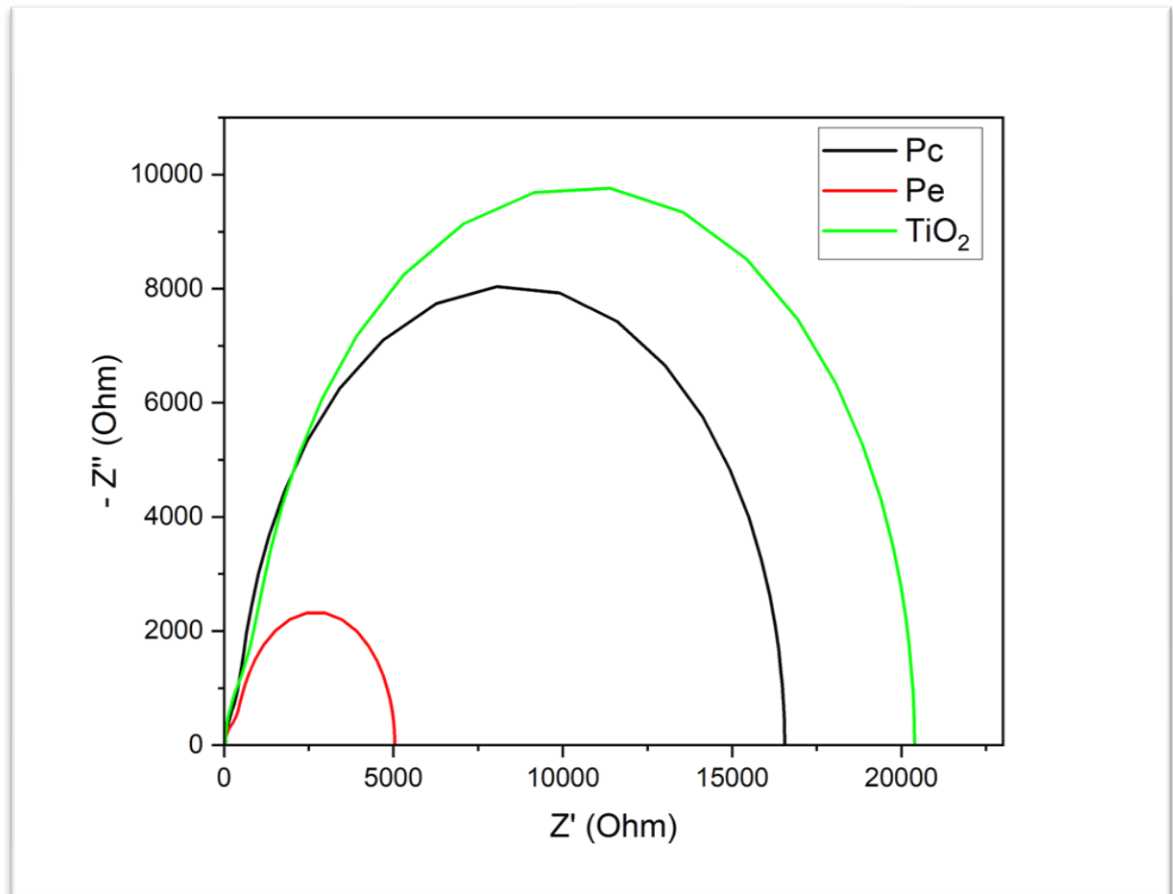


Figura 67 Resumen grafico Nyquist de bajo frecuencia con celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).

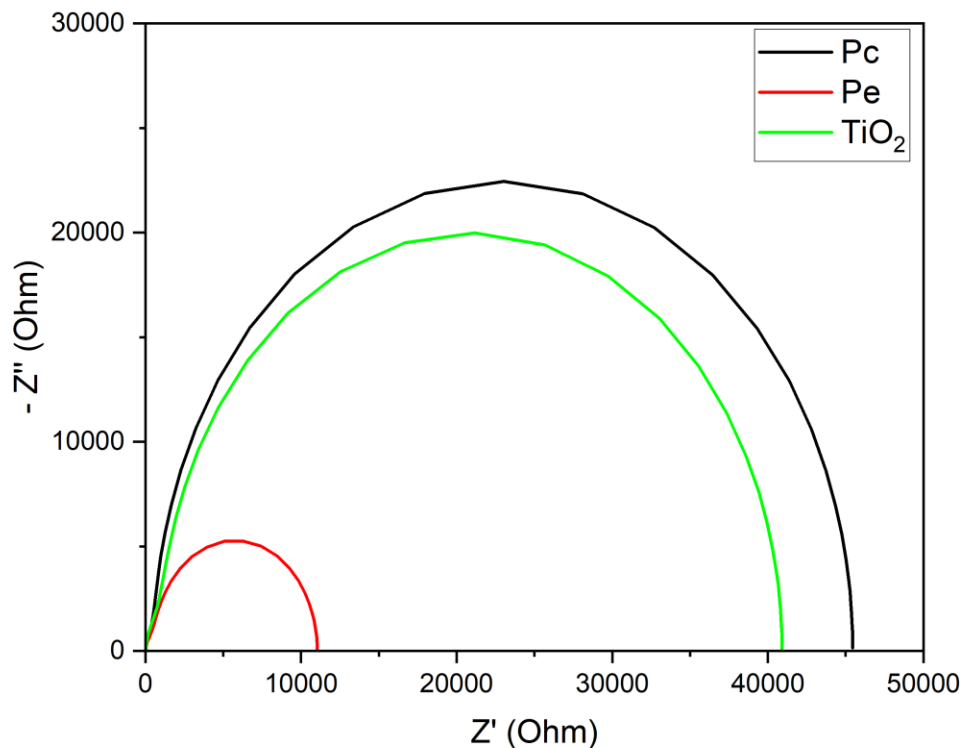


Figura 68 Resumen grafico Nyquist de alta frecuencia con celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).

Las Figura 70 y Figura 71 muestran los gráficos Nyquist obtenidos de los DSSC fabricados en el rango de frecuencia de $0,001 - 10^5$ Hz. En general el diagrama Nyquist exhibe tres regiones de frecuencia. La región de alta frecuencia se puede atribuir a la resistencia de la recombinación de la transferencia de carga en la interfaz Platino/electrolito. La región de frecuencia media corresponde a la resistencia de la recombinación de carga en la interfaz TiO_2 /colorante/electrolito. La región de baja frecuencia se asigna a la resistencia de Warburg y a las propiedades de difusión de la pareja redox I^-/I_3^- en el electrolito. Los gráficos Nyquist muestran que la impedancia del sistema tiene un semicírculo, que depende del potencial

aplicado. El software CHI6043E electrochemical analyzer se utilizó para el análisis de espectros de impedancia basados en un circuito equivalente que consiste en una serie de circuitos RC en paralelo. Las DSSC sensibilizadas y medidas en iluminación mostraron que la celda sensibilizada con PC tiene una menor impedancia que la celda sensibilizada con PE y cuando se midieron sin iluminación no vario esta condición. El radio más pequeño y el radio más grande indican una tasa de recombinación de carga más rápida y una tasa de recombinación de carga más lenta, respectivamente. La Figura 72 y Figura 73 muestran los gráficos Bode de las celdas sensibilizadas con PC y PE. A partir de los gráficos Bode se puede calcular la vida útil de los electrones en la banda de conducción del TiO_2 . La vida útil de los electrones se ha determinado utilizando la formula $\tau_{CB} = 2\pi \times f$ donde f es la frecuencia máxima del pico de frecuencia media. De los valores de τ_{CB} se puede concluir que las celdas sensibilizadas con PC son más eficientes debido a su mayor tiempo de vida del portador de carga en comparación con las celdas sensibilizadas con PE, tanto medidas en iluminación como en oscuridad. Esta mayor eficiencia está en concordancia con los resultados obtenidos de la eficiencia mostrada en la Tabla 21.

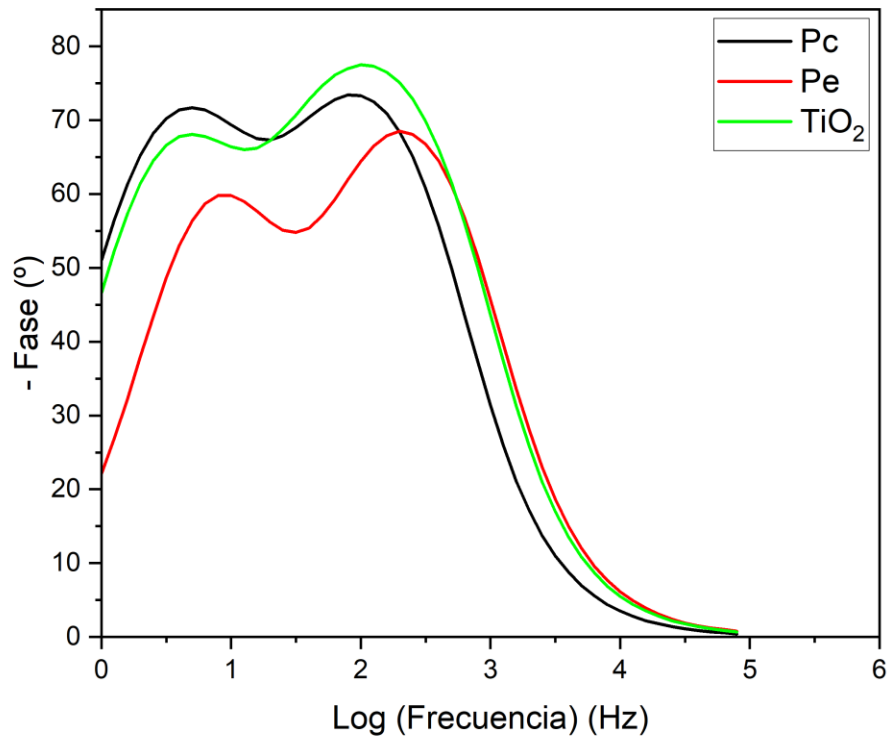


Figura 69 Resumen grafico Bode con fase 1 por celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).

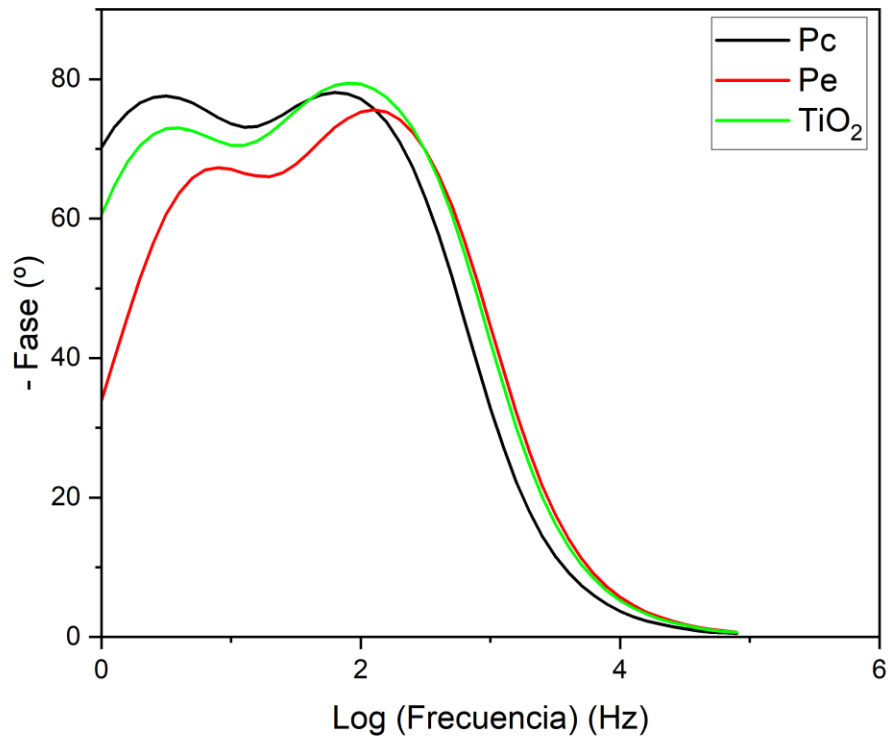


Figura 70 Resumen grafico Bode con fase 2 por celda DSSC construido con extracto de ficoeritrina (PE), ficocianina (PC).

Conclusiones

Se logro realizar la correcta extracción de los colorantes naturales de *Aristotelia chilensis*, *Spinacia oleracia* y *Gracilaria chilensis*. Además, se caracterizaron ópticamente, encontrando que los colorantes naturales eran óptimos para aumentar el espectro de absorción con respecto a una celda solar solo con dióxido de titanio. Se logro sinterizar correctamente nanopartículas de plata mediante síntesis verde utilizando una adecuada proporción de colorante natural de *Aristotelia chilensis* la cual fue utilizada como agente de reducción de las nanopartículas de plata, dichas nanopartículas aumentaron la eficiencia en comparación a una celda solar sin nanopartículas de plata y sensibilizada con rutenio, dicho aumento fue de un 19%. Se logro sintetizar correctamente puntos cuánticos de óxido de zinc, los cuales aumentaron la eficiencia de una celda solar sensibilizada con colorante de *Aristotelia chilensis*, dicho aumento fue de un 40%. También se logró aumentar la eficiencia con estos puntos cuánticos de una celda sensibilizada con rutenio, el aumento fue de un 5%. También se logró aumentar la eficiencia de una celda solar sensibilizada con la ficoproteína de aloficocianina de *Gracilaria chilensis* y funcionalizada con APTMS, logrando aumentar su eficiencia en un 665%. Finalmente, también se caracterizaron en sus características eléctricas y de impedancia obteniendo los valores anteriormente expuestos.

En definitiva, se logró desarrollar, caracterizar y aumentar la eficiencia de cuatro tipos de celdas solares sensibilizadas y co-sensibilizadas.

De manera complementaria mediante la realización de este trabajo de tesis se logró desarrollar diversos talleres para profesores de enseñanza media, en donde se les enseñó la manera teórica y práctica para desarrollar este tipo de celdas solares en sus trabajos. También se presentaron los

resultados de este trabajo en diversos congresos de manera de presentación y en poster científicos.

También fruto de este trabajo se logró obtener artículos científicos y la obtención de una patente de invención titulada “Uso de pigmentos de algas chilenas para la sensibilización de fotoánodo para la construcción de celdas solares fotovoltaicas”

Productividad

Talleres dictados

- Taller de celdas solares sensibilizadas para profesores de enseñanza media, Olimpiada regional de Física 2017, Concepción.
- Taller de celdas solares sensibilizadas para profesores de enseñanza media, Olimpiada regional de Física 2018, Concepción.

Presentaciones

- “Colorantes naturales en celdas solares sensibilizadas”, Colegio Alonkura Talcahuano, 2017.
- “Uso de colorantes naturales en celdas solares sensibilizadas”, 1º Muestra de postgrado en Física, Universidad de Concepción, 2017.
- “Colorantes naturales en celdas solares sensibilizadas”, Museo de historia natural de Concepción, Concepción, 2017.
- “Celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales”, XXXII Olimpiada de Física 2017, Universidad de Concepción, Concepción, 2017.

- “La ciencia de las celdas solares”, Museo de historia natural de Concepción, Concepción, 2018.
- “Celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales”, XXXIII Olimpiada de Física 2018, Universidad de Concepción, Concepción, 2018.

Artículos

- “Características ópticas y eléctricas de Celdas solares sensibilizadas por colorantes naturales de espinaca, maqui, zanahoria y zapallo” Revista Latinoamérica de metalurgia y materiales, 2019, Vol. S8 Issue 2, p33-37.
- “Effects of PbS-NPs doping on the photovoltaic performance of natural dye-sensitized TiO₂ photoelectrodes”, Solid State Communications, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114523>.

Poster

- “Phycobiliprotein extracted from *Gracilaria chilensis* as photosensitizers in DSSC”, Chilean biochemistry and molecular biology society, 2017.
- “Celdas sensibilizadas con colorantes naturales de spinacia oleracia”, XXI Simposio Chileno de Física, 2018.
- “Fotoelectrodo sensibilizado con colorante de luma apiculata”, XXI Simposio Chileno de Física, Antofagasta, 2018.

- “Estudio de absorción de colorantes naturales de *Aristotelia chilensis* (Maqui) usando 3 solventes para su uso en Celdas Sensibilizadas por Colorantes Naturales”, X Escuela de nanoestructuras, 2019.
- “Celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales “*Capsicum annuum*””, X Escuela de nanoestructuras, Valparaíso, 2019.
- “Production and characterization of extremophile bacterial pigments to produce dye sensitized solar cells (DSSC)”, 2022.
- “Optimization of the Efficiency of dye sensitized solar cells (DSSC) by pigments from Antarctic and Patagonic bacteria”, 2023.

Patente

- N.º 201903790 – Uso de pigmentos de algas chilenas para la sensibilización de fotoánodo para la construcción de celdas solares fotovoltaicas.

Referencias

- Abrar U. Hassan, S. H. (2023). Enhancing NLO performance by utilizing tyrian purple dye as donor moiety in organic DSSCs with end capped acceptors: A theoretical study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*.
- Ahmad. (2017). Advancements in the development of tio₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (dssc) applications a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89-108.
- Akinoglu, B. G., Tuncel, B., & Badescu, V. (2021). Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. Recent advances and new emerging solar cells. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*.
- Al-Alwani, M. A. (2015). Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO₂ for dye-sensitized solar cell applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130-137.
- Ananth, S. (2014). Natural dye extract of lawsoniainermis seed as photo sensitizer for titanium dioxide based dye sensitized solar cells. *Spectrochim. Acta Part. A: Mol. Biomol. Spectrosc*, 420-426.
- Anderson, N. A. (2004). Ultrafast electron injection from metal polypyridyl complexes to metal-oxide nanocrystalline thin films. *Coordination Chemistry Reviews*, 1231–1246.
- Becquerel. (1839). *C.R. Acad. Sci. Paris*.
- Belessiotis, G. V., Antoniadou, M., Ibrahim, I., Karagianni, C. S., & Falaras, P. (2022). Universal electrolyte for DSSC operation under both simulated solar and indoor fluorescent lighting. *Materials Chemistry and Physics*.
- Brain-Isasi, S. (2022). Combined extraction methodology for simultaneous recovery of phycobiliproteins and agar from the red alga *Gracilaria chilensis* C. J. Bird, McLachlan & E. C. Oliveira. *Algal Research*.
- Chapin, & Fuller. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl Phys*, 676-677.
- Chen, S.-S., & b, T.-Y. L. (2024). Monetary policy and renewable energy production. *Energy Economics*.
- Chou. (2007). Titania particle size effect on the overall performance of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 6296–6302.
- Conibeer, G. (2007). Third generation photovoltaics. *Materials Today* , 42-50.
- Conradie, J. (2024). Effective dyes for DSSCs—Important experimental and calculated parameters. *Energy Nexus*.

- Davies, K. (2004). Plant pigments and their manipulation. *Blackwell Publishing*.
- Deka, H., Sunaniya, A. K., & Agarwal, P. (2023). Simulation studies on MoS₂ (n)/a-Si:H (i)/c-Si (p)/MoO₃ heterojunction solar cells using one sided short diode approximation. *Solar Energy*.
- Escribano-Bailón, M. T. (2006). Anthocyanins in Berries of Maqui [*Aristotelia chilensis*(Mol.)Stuntz]. *Phytochemical Analysis*, 8-14.
- Fang, X. (2004). Effect of the thickness of the Pt film coated on counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257–263.
- Faraday, M. (1857). Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond*, 145-181.
- Fatima Rehman, I. H. (2023). , Fourth-generation solar cells: a review. *Energy Adv.*, , 1239.
- Giuseppe Calogero. (2010). Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian prickly pear fruits. *International Journal of Molecular Sciences*, 254–267.
- Gossen, & Ehrmann. (2019). Influence of fto glass cleaning on dssc performance. *Optik*.
- Gregg. (2004). Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 1215–1224.
- Guo, J., Li, X., Mu, Y., Zhao, F., Wu, L., & Yang, H. (2023). A compound accumulation grey model and its prediction of new energy generation in BRICS countries. *Energy Strategy Reviews*.
- Gurney, & Mott. (1938). The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 151-167.
- James. (1977). *The theory of the photographic process*. Macmillan.
- Kafashan, H., & Bahrami, A. (2024). CIGS solar cells using ZrS₂ as buffer layer: Numerical simulation. *Optik*.
- Karim. (2019). Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient dye-sensitized solar cells (dsscs). *Solar Energy*, 165-188.
- Khan, A. (2022). Magnesium sulfate as a potential dye additive for chlorophyll-based organic sensitizer of the dye-sensitized solar cell (DSSC). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.
- Kim, S.-S. (2006). Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 3814–3819.

- Kumara, N. (2015). Efficiency enhancement of ixora floral dye sensitized solar cell by diminishing the pigments interactions. *Solar Energy*, 36–45.
- Leyrer, J. (2016). Development of dye-sensitized solar cells based on naturally extracted dye from the maqui berry (*Aristotelia chilensis*). *Optical Materials*, 411-417.
- Leyrer, J. (2018). Factor Optimization in the Manufacturing Process of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Naturally Extracted Dye from a Maqui and Blackberry Mixture (*Aristotelia Chilensis* and *Rubus Glaucus*). *Journal of Electronic Materials*, 6136-6143.
- Liguo Jin, Y. W. (2022). Properties of oxidation quantum dots-CdO/TiO₂ heterostructures constructed as DSSC photoanodes. *Materials Science in Semiconductor Processing*.
- Ludin, N. A. (2014). Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 386–396.
- Luo, P. (2009). From salmon pink to blue natural sensitizers for solar cells: *Canna indica* L., *salvia splendens*, cowberry and *solanum nigrum* L. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 936–942.
- Luque, & Hegedus. (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley.
- M. Okutan, F. Y. (2024). Dye-Sensitized Solar Cell: Effect of Light on N3 Dye/BMII Electrolyte Based Architecture. *Physica B: Condensed Matter*.
- M. Rekha, R. Y. (2023). Ni_{1-x}FexMnO₃ perovskite photoanodes for dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Optical Materials*.
- Mahajan, U., Prajapat, K., Dhonde, M., Sahu, K., & Shirage, P. M. (2024). Natural dyes for dye-sensitized solar cells (DSSCs): An overview of extraction, characterization and performance. *Nano-Structures & Nano-Objects*.
- Maka, A. O., & Chaudhary, T. N. (2024). Performance investigation of solar photovoltaic systems integrated with battery energy storage. *Journal of Energy Storage*.
- Martinson, A. B. (2008). New architectures for dye-sensitized solar cells. *Chemistry - A European Journal*, 4458–4467.
- Mehrez, Z., Maaoui, W., & Najjari, M. (2024). Recent advancements in enhancing the efficiency of solar energy systems through the utilization of ferrofluids and magnetic fields. *Energy Conversion and Management*.
- Mirza, Z. T., Anderson, T., Seadon, J., & Brent, A. (2024). A thematic analysis of the factors that influence the development of a renewable energy policy. *Renewable Energy Focus*.
- More, Shivade, & Bhargava. (2016). Effect of cleaning process of substrate on the efficiency of the dssc. *Transactions of the Indian Ceramic Society*.

- Moser. (1887). *Monatsh. Chem.*
- Muchuweni, E., Mombeshora, E. T., Martincigh, B. S., & Nyamori, V. O. (2024). Chapter 9 - Photovoltaics: background and novel carbon-based materials for third-generation solar cells. *Handbook of Emerging Materials for Sustainable Energy.*
- Muddassir, M., Alarifi, A., Abduh, N. A., & Afzal, M. (2021). New isomeric pyridyl imine zinc(II) complexes as potential co-sensitizers for state of the Art N719 dye in DSSC. *Journal of Molecular Structure.*
- Nayaran. (2012). Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 208-215.
- Niedzwiedzki, D. M., Unny, D., Kandregula, G. R., & Ramanujam, K. (2022). Excited-state properties of newly sensitized imidazole-arylamine-based organic DSSC sensitizers in solvent and adsorbed on TiO₂/FTO support. *Dyes and Pigments.*
- Ninan, G. G., Varghese, M., & Balachandran, M. (2024). Performance of DSSC with green synthesized and thermodynamically sintered Bi-phase TiO₂ with various sensitizers. *Optical Materials.*
- Olea. (1999). Electron transfer via organic dyes for solar conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137-143.
- Omar, A. (2020). Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (tio₂-dsscs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review . *Solar Energy*, 1088–1121.
- Prakash, P., & Janarthanan, B. (2023). Review on the progress of light harvesting natural pigments as DSSC sensitizers with high potency. *Inorganic Chemistry Communications.*
- Qi, T., Zhao, C., Liu, Y., Liu, X., Zheng, X., Ning, D., . . . Li, W. (2022). Optimization of the substrate temperature of narrow bandgap CIS solar cells by three stage coevaporation process. *Materials Science in Semiconductor Processing.*
- Rigollot. (1893). *C.R. Acad. Sci. Paris.*
- Savisha Mahalingam, A. M. (2021). Functionalized graphene quantum dots for dye-sensitized solar cell: Key challenges, recent developments and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*
- Shalini, S. (2015). Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1306–1325.
- Sharma, R., Chuhadiya, S., Kamlesh, Himanshu, & Dhaka, M. S. (2023). CdZnTe thin films as proficient absorber layer candidates in solar cell devices: a review. *Energy Advances.*

- Shehata, M. M., Truong, T. N., Basnet, R., Nguyen, H. T., Macdonald, D. H., & Black, L. E. (2023). Impedance spectroscopy characterization of c-Si solar cells with SiO_x/ Poly-Si rear passivating contacts. *Solar Energy Materials and Solar Cells*.
- Sima, Constantin, & Stefan. (2010). Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ito and fto. *Thin Solid Films*.
- Singh, R., Dogra, S., Dixit, S., Vatin, N. I., Bhardwaj, R., Sundramoorthy, A. K., . . . Arya, S. (2024). Advancements in thermoelectric materials for efficient waste heat recovery and renewable energy generation. *Hybrid Advances*.
- Suhail, A. M., Abed, M. A., Ahmed, S. M., Al-Kadmy, I. M., Altaii, H., & Pan, G. (2022). Developed performance of rGO/p-Si Schottky junction solar cells. *Carbon Trends*.
- Syafinar, R. (2015). Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). *Energy Procedia*, 896-902.
- Tudorică, B.-G., Bucur, C., Panait, M., Oprea, S.-V., & Bâra, A. (2024). Energetic Equilibrium: Optimizing renewable and non-renewable energy sources via particle swarm optimization. *Utilities Policy*.
- Ukoba, K., Yoro, K. O., Eterigho-Ikelegbe, O., Ibegbulam, C., & Jen, T.-C. (2024). Adaptation of solar energy in the Global South: Prospects, challenges and opportunities. *Heliyon*.
- V.J.G. Cynthia Jemima Swarnavalli, V. K. (2010). A simple approach to the synthesis of hexagonal-shaped silver nanoplates. *Journal of Nanomaterials*, 1012-1021.
- Visnupriya, S., Prabavathi, N., & Vijayakumar, P. (2024). Ni-Mo bimetallic oxides/rGO nanocomposites as counter electrode for the application of DSSCs. *Chemical Physics Impact*.
- West. (1974). *Proc. Vogel Centennial Symp. Photogr. Sci. Eng.*
- Xie, S., Yang, D., Zhang, J., & Wu, L. (2024). Development of semitransparent CdTe polycrystalline thin-film solar cells modified with a CuCl layer for BIPV. *Solar Energy*.
- Xu, G., Yang, M., Li, S., Jiang, M., & Rehman, H. (2024). Evaluating the effect of renewable energy investment on renewable energy development in China with panel threshold model. *Energy Policy*.
- Xuan Li, J. J. (2010). Dissolution-Accompanied Aggregation Kinetics of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 16690–16698.
- Zatirostami, A. (2020). Electro-deposited SnSe on ITO: A low-cost and high-performance counter electrode for DSSCs. *Journal of Alloys and Compounds*.