

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

Campus Monterrey

Escuela de Ingeniería y Ciencias



Celdas solares sensibilizadas con ácido carminico y con componentes naturales extraídos
de la cáscara de papaya y de la microalga *Scenedesmus obliquus*

Tesis presentada por

Angélica Orona Návar

sometida a la

Escuela de Ingeniería y Ciencias

como un requisito parcial para obtener el grado académico de

Maestro en Ciencias

en

Ciencias de la Ingeniería

Monterrey, Nuevo León, 21 de Mayo de 2019

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

Campus Monterrey

Escuela de Ingeniería y Ciencias

Los miembros del comité aquí citados certificamos que hemos leído la tesis presentada por Angélica Orona Návar y consideramos que es adecuada en alcance y calidad como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería.

Dra. Nancy Edith Ornelas Soto
Tecnológico de Monterrey
Escuela de Ingeniería y Ciencias
Asesor principal

Dra. Tzarara López Luke
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Miembro del comité



Dra. Iris Anahí Aguilar Hernández
Tecnológico de Monterrey
Escuela de Ingeniería y Ciencias
Miembro del comité

Dr. Rubén Morales Menéndez
Director Nacional de Posgrado
Escuela de Ingeniería y Ciencias

Monterrey Nuevo León, 21 de Mayo de 2019

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, Angélica Orona Návar, declaro que esta tesis titulada, “Celdas solares sensibilizadas con ácido carminico y con componentes naturales extraídos de la cáscara de papaya y de la microalga *Scenedesmus obliquus*”, y el trabajo que se presenta en ella es de mi autoría.

Adicionalmente, confirmo que:

- Realice este trabajo en su totalidad durante mi candidatura al grado de maestra en ciencias en esta universidad.
- He dado crédito a cualquier parte de esta tesis que haya sido previamente sometida para obtener un grado académico o cualquier otro tipo de titulación en esta o cualquier otra universidad.
- He dado crédito a cualquier trabajo previamente publicado que se haya consultado en esta tesis.
- He citado el trabajo consultado de otros autores, y la fuente de donde los obtuve.
- He dado crédito a todas las fuentes de ayuda utilizadas.
- He dado crédito a las contribuciones de mis coautores, cuando los resultados corresponden a un trabajo colaborativo.
- Esta tesis es enteramente mía, con excepción de las citas indicadas.

Angélica Orona Návar

Monterrey Nuevo León 21 de Mayo de 2019

@2019 por Angélica Orona Návar
Todos los derechos reservados

DEDICATORIA

A mis padres

*José Luis Orona Rueda
Guadalupe Návar Ramírez*

A mi hermana

Carolina Orona Návar

AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico de Monterrey, por el soporte brindado durante mis estudios y por darme la oportunidad de pertenecer a una comunidad académica de excelencia. Gracias por todos los espacios culturales, deportivos y académicos brindados para mi desarrollo integral.

A mi asesora la Dra. Nancy Edith Ornelas Soto, por todo el apoyo y soporte brindado durante el tiempo que hemos trabajado juntas. Gracias por la confianza que ha tenido en mí y por impulsarme a dar mi máximo potencial en cada reto académico, por toda la motivación e inspiración durante estos años. Gracias por su apoyo y soporte en mis experiencias de congresos nacionales, internacionales y estancias académicas.

A todos mis profesores por todo el conocimiento compartido, su gran calidad como personas y su integridad ética demostrada. Su gran ejemplo y testimonio me motivan a seguir creciendo académica y personalmente.

Al Centro del Agua para América Latina y el Caribe y al Centro de Investigaciones en Óptica A.C., por facilitarme todas las herramientas necesarias para la realización de esta tesis.

Al Conacyt, por el apoyo de manutención que recibí a lo largo de mis estudios de la maestría.

A mis compañeros del grupo de investigación de Nanotecnología ambiental, por su apoyo incondicional para el desarrollo de mi Tesis y por todo lo compartido dentro y fuera del laboratorio.

A mis Pandamigos: Mace, Benja, Luis y Omar, a Eli y a toda mi generación de la MCI por todos los maravillosos momentos compartidos y su bonita amistad. Gracias por su apoyo en las clases y por todo su ánimo y cariño que me motivaron a terminar exitosamente esta gran etapa del posgrado.

A mis papas, hermana y toda mi familia Orona-Návar por ser siempre mi más grande inspiración y motivación. Todos mis logros y éxitos se los dedico incondicionalmente.

Celdas solares sensibilizadas con ácido carminico y con componentes naturales extraídos de la cáscara de papaya y de la microalga *Scenedesmus obliquus*

Por

Angélica Orona Návar

Resumen

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC por sus siglas en inglés) se han convertido en un tema de gran interés en el campo de la tecnología fotovoltaica debido a su capacidad de conversión de energía solar en energía eléctrica a un bajo costo. En particular, el uso de pigmentos naturales como sensibilizadores en este tipo de celdas pueden sustituir a los colorantes que requieren procesos de síntesis complejos y que presentan un alto grado de toxicidad para el medio ambiente. Por otro lado, los procesos de obtención y extracción de estos pigmentos son relativamente fáciles. Además, los pigmentos naturales fotosintéticos tienen la capacidad de absorción en un amplio rango del espectro visible lo cual incrementa la eficiencia de fotoconversión de la celda.

En esta tesis, compuestos naturales como el ácido carminico, extractos de la cáscara de papaya y extractos de la microalga *Scenedesmus obliquus*, fueron probados como sensibilizadores en celdas solares. Las celdas fueron sensibilizadas con cada componente por separado, así como también utilizando las diferentes mezclas entre ellos (co-sensibilización). Para este fin, se estudiaron las características de absorción de los pigmentos en líquido y de las celdas sensibilizadas, así como los parámetros fotoelectroquímicos para determinar la eficiencia de fotoconversión de las celdas solares. La sensibilización de las celdas se llevó a cabo por medio de la técnica de pipeteo y la eficiencia de fotoconversión se obtuvo bajo condiciones estándar de iluminación (100 mW cm^{-2}). Los procesos de transporte de carga interfacial presentes en las celdas sensibilizadas se determinaron por medio de espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS). La eficiencia de conversión de energía alcanzada en la celda sensibilizada con la combinación de los tres pigmentos fue de 0.36% comparado con las eficiencias de 0.228, 0.093 y 0.064% alcanzadas con los pigmentos individuales de ácido carminico, extracto de cáscara de papaya y extracto de la microalga *Scenedesmus obliquus* respectivamente. Tanto el extracto de cáscara de papaya como las clorofilas de la microalga *Scenedesmus obliquus*, se han estudiado por primera vez en este trabajo de tesis como posibles sensibilizadores de celdas solares.

CONTENIDO

| | |
|-----------------------------|----|
| Declaración de autoría..... | 3 |
| Dedicatoria..... | 4 |
| Agradecimientos..... | 5 |
| Resumen..... | 6 |
| Lista de Figuras..... | 9 |
| Lista de Tablas..... | 10 |

Capítulo I Introducción

| | |
|----------------------------------|----|
| 1.1 Introducción..... | 12 |
| 1.2 Objetivos..... | 14 |
| 1.2.1 Objetivo general..... | 14 |
| 1.2.2 Objetivos específicos..... | 14 |
| 1.3 Hipótesis | 15 |

Capítulo II Marco Teórico

| | |
|---|----|
| 2.1 Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC)..... | 17 |
| 2.2 Estructura y principio de operación de las DSSC..... | 18 |
| 2.2.1 Semiconductor..... | 19 |
| 2.2.2 Contraelectrodo..... | 20 |
| 2.2.3 Electrolito (mediador redox)..... | 21 |
| 2.3 Parámetros fotoelectroquímicos en las DSSC..... | 22 |
| 2.3.1 Densidad de corriente de circuito cerrado J_{sc} | 23 |
| 2.3.2 Voltaje de circuito abierto V_{oc} | 24 |
| 2.3.3 Factor de llenado FF..... | 24 |
| 2.3.4 Eficiencia de fotoconversión η | 25 |
| 2.3.5 Eficiencia de conversión de corriente por fotón incidente (IPCE)..... | 25 |
| 2.3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)..... | 27 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 2.4 Sensibilizadores | 28 |
| 2.4.1 Sensibilizadores naturales..... | 28 |
| 2.4.2 Carotenoides..... | 30 |
| 2.4.3 Clorofilas..... | 31 |
| 2.4.4 Quinonas..... | 31 |

Capítulo III Metodología

| | |
|--|----|
| 3.1 Extracción de pigmentos | 34 |
| 3.1.1 Extracción de pigmentos de la cáscara de papaya..... | 34 |
| 3.1.2 Extracción de clorofilas de la microalga <i>Scenedesmus obliquus</i> | 34 |
| 3.2 Preparación de pigmentos | 35 |
| 3.3 Fabricación de los componentes de la celda solar..... | 36 |
| 3.4 Preparación de la celda solar sensibilizada y su caracterización..... | 37 |
| 3.5 Medición de las curvas J-V e IPCE..... | 37 |
| 3.6 Mediciones espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS)..... | 38 |

Capítulo IV Resultados y discusión

| | |
|---|----|
| 4.1 Preparación de pigmentos..... | 40 |
| 4.2 Preparación y caracterización de los pigmentos..... | 40 |
| 4.3 Caracterización de los fotoelectrodos..... | 43 |
| 4.4 Parámetros fotoelectroquímicos..... | 46 |
| 4.5 Eficiencia de conversión de corriente por fotón incidente (IPCE)..... | 50 |
| 4.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica..... | 52 |

Capítulo V Conclusiones

| | |
|-----------------------|----|
| 5.1 Conclusiones..... | 61 |
| Bibliografía..... | 63 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Configuración de una celda solar sensibilizada con colorante o celda tipo Grätzel, | 19 |
| Figura 2. Curva J-V de una celda solar sensibilizada con colorante | 23 |
| Figura 3. Espectro IPCE de una DSSC reportado por Grätzel <i>et al.</i> | 27 |
| Figura 4. Estructura química del β -caroteno..... | 30 |
| Figura 5. Estructura química de la clorofila <i>a</i> | 31 |
| Figura 6. Estructura química del ácido carminico..... | 32 |
| Figura 7 Estructuras químicas de a) ácido carminico, b) licopeno y c) β -criptoxantina, d) β - caroteno y e) clorofila <i>a</i> | 41 |
| Figura 8. a) espectro de absorción UV-Vis de: ácido carminico (CA), extracto de cáscara de papaya (PA) y clorofila (Chl) y b) combinación de los pigmentos sensibilizadores en relación 1:1:1 v/v para CA:PA:Chl y 1:1 v/v para el resto de las combinaciones | 42 |
| Figura 9. Imagen transversal SEM del fotoelectrodo. De derecha a izquierda se observa: vidrio FTO, capa compacta y dispersora de TiO ₂ | 43 |
| Figura 10. Análisis de elementos por mapeo de silicio, estaño, titanio y carbon en la celda TiO ₂ sensibilizada con CA, PA y Chl, las combinaciones PA:Chl, CA:PA, CA:Chl y CA:PA:Chl así como el análisis de elementos de la celda sin tratar..... | 45 |
| Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis de una celda de titanio sin sensibilizar comparada con a) CA, PA y Chl y b) celdas co-sensibilizadas: 1:1:1 v/v con CA:PA:Chl y 1:1 v/v para el resto de combinaciones..... | 46 |
| Figura 12. Curva J-V de las celdas de TiO ₂ sensibilizadas con ácido carminico (CA), Clorofila (Chl), extracto de cáscara de papaya (PA) y sus combinaciones en comparación con la celda sin sensibilizar (TiO ₂)..... | 48 |
| Figura 13. Celda de Titania sensibilizada con CA:PA:Chl..... | 49 |
| Figura 14. IPCE de las celdas de TiO ₂ sensibilizadas con ácido carminico (CA), extracto de cáscara de papaya (PA), clorofila (Chl) y sus combinaciones..... | 51 |
| Figura 15. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia..... | 52 |

Figura 16. a) capacitancia electroquímica (C_{μ}), b) resistencia a la recombinación (R_{rec}), c) tiempo de vida (τ) y d) resistencia al transporte (R_t) obtenidos de las muestras sensibilizadas con CA, PA y Chl.....54

Figura 17. a) capacitancia electroquímica (C_{μ}), b) resistencia a la recombinación (R_{rec}), c) tiempo de vida (τ) y d) resistencia al transporte (R_t) obtenidos de las muestras sensibilizadas con la combinación de pigmentos CA:PA, CA:Chl y CA:PA:Chl así como los valores obtenidos para CA.....56

Figura 18. a) Capacitancia electroquímica (C_{μ}), b) Resistencia a la recombinación (R_{rec}), c) Longitud de difusión (L_n) evaluada en V_f y d) Resistencia al transporte (R_t) obtenida para las muestras sensibilizadas con dos o más colorantes evaluados en condición de banda equivalente.....57

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Eficiencias de fotoconversión alcanzadas en celdas solares de Titania sensibilizadas con pigmentos naturales.....29

Tabla 2. Parámetros fotoelectroquímicos de las celdas de TiO_2 sensibilizadas con pigmentos y sin sensibilizar.....49

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Debido a los retos ambientales a los que nos encontramos en la actualidad como el cambio climático y la crisis energética, se ha tenido gran interés en la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías que logren la sustitución de las fuentes fósiles por aquellas que sean fuentes renovables y sustentables. Actualmente se conoce que el sol provee suficiente energía para satisfacer las necesidades energéticas de la población mundial. Debido a que la energía solar es una fuente de energía limpia y sin costo, se considera como una fuente de energía sustentable para todos los seres vivos. En este contexto, la tecnología fotovoltaica es aquella capaz de convertir la energía solar en electricidad gracias al desarrollo de dispositivos que almacenan la corriente y aseguran la eficiencia de fotoconversión [1], [2]. Por este motivo, las celdas fotovoltaicas son una alternativa prometedora para el aprovechamiento de la energía solar y su desarrollo como celdas de alta eficiencia; además su producción a gran escala es de gran importancia como alternativa de energía renovable [3].

La primera generación de tecnología fotovoltaica está basada en dispositivos de silicio monocristalino. Estas celdas constan de procesos de fabricación complicados e inconvenientes para el medio ambiente ya que durante éstos se generan cantidades considerables de subproductos tóxicos [4]. La denominada segunda generación de celdas fotovoltaicas está basada en capas delgadas de semiconductores amorfos depositados sobre el sustrato. Los compuestos más utilizados en este tipo de celdas son el silicio amorfo (A-Si), telurio de cadmio (CdTe), cobre-indio-galio-selenio (CIGS) y más recientemente el silicio cristalino [5]. Por otro lado, las celdas de tercera generación se han desarrollado para optimizar la eficiencia y reducir los costos de producción; las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) o celdas tipo Grätzel son un ejemplo de ello, estas celdas de bajo costo y relativamente alta eficiencia presentan ventajas en cuanto a su simple proceso de fabricación y en la posibilidad de utilizar colorantes biodegradables que son de fácil obtención [6], [7]. Este modelo está basado en un sistema fotoeléctrico compuesto de: (1) una capa de partículas de semiconductor mesoporoso con un amplio valor de banda prohibida, (2) moléculas captadoras de luz que actúan como sensibilizadores, (3) un electrolito que lleva a cabo una reacción redox y (4) un contraelectrodo generalmente fabricado con un recubrimiento de platino [8]. El sensibilizador debe ser efectivo en su función de captación de luz en la celda solar y en la conversión de fotones en electrones

excitados. Es por esto que el sensibilizador debe tener algunas características específicas que lo hacen eficiente, tales como, una absorción intensa a lo largo del espectro solar principalmente en la región del visible, fuerte adsorción sobre la superficie del semiconductor, banda de conducción cercana a la del semiconductor para que la inyección de electrones sea efectiva, entre otras [9]. Tanto pigmentos orgánicos [10], [11], como complejos metálicos [12] y pigmentos naturales [13] han sido utilizados para sensibilizar celdas tipo Grätzel. A pesar de que las celdas que han empleado complejos metálicos como el rutenio y otros colorantes orgánicos como sensibilizadores han alcanzado eficiencias de fotoconversión significativas, presentan algunos inconvenientes como alta toxicidad, altos costos de obtención y exhaustivos procesos de purificación [14]. Por otro lado, los pigmentos naturales como clorofilas, antocianinas, carotenoides, betalaínas y flavonoides obtenidos a partir de frutas, hojas, flores, tallos, y recientemente de microalgas, hongos y bacterias, han sido probados con éxito como sensibilizadores en celdas solares de este tipo [15]–[17]. Las principales ventajas de utilizar los pigmentos naturales como sensibilizadores es que son de fácil obtención, tienen bajos costos de producción, su proceso de producción puede ser a gran escala y son amigables con el medio ambiente [18].

Las eficiencias alcanzadas utilizando pigmentos extraídos de fuentes naturales van de 0.001%, obtenido con clorofilas extraídas de la microalga *Chlorella* sp PP1 [19], a 2.6% obtenido con betalaínas extraídas de la tuna de nopal [20]. A pesar de estos valores de eficiencia, los beneficios de utilizar estos colorantes son abundantes.

Los subproductos de las frutas como las cáscaras tienen un alto contenido de fitoquímicos, entre ellos, pigmentos, los cuales pueden ser utilizados como sensibilizadores en celdas solares. El utilizar los pigmentos obtenidos de materia considerada como desecho, representa un impacto positivo en la economía de procesos agroindustriales así como para el medio ambiente [21].

Además de la aplicación de pigmentos naturales en celdas de forma individual y purificados, también la co-sensibilización de pigmentos se ha utilizado para sensibilizar celdas de manera exitosa. Se ha demostrado que la mezcla de pigmentos incrementa la eficiencia de fotoconversión en comparación con las pruebas donde son utilizados de manera individual. Asimismo, se ha estudiado el efecto de captura de luz en un rango mayor del espectro

electromagnético cuando se tiene una mezcla de pigmentos naturales como la combinación de clorofilas y antocianinas [22], [23].

En este trabajo de tesis, se probaron tres componentes naturales como sensibilizadores en celdas solares tanto de manera individual así como la combinación entre ellos. Dichos componentes fueron el ácido carminico con un alto grado de pureza, un extracto de la cáscara de papaya y las colorofilas provenientes de la microalga *Scenedesmus obliquus*. Se analizaron los datos de eficiencia de fotoconversión y las celdas solares fueron caracterizadas por espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS).

Hasta el alcance de nuestro conocimiento, los efectos fotovoltaicos de los pigmentos fotosintéticos presentes en el extracto de la cáscara de papaya, así como las clorofilas de la microalga *Scenedesmus obliquus* en las celdas solares no han sido estudiados previamente. En cuanto al ácido carmínico, aunque ya se han reportado algunos estudios de éste como sensibilizador, su uso combinado con el extracto de la cáscara de papaya y con clorofilas de la microalga *Scenedesmus obliquus* fue propuesto por primera vez en esta tesis como alternativa novedosa de co-sensibilización de pigmentos naturales para incrementar la eficiencia de fotoconversión en las DSSC.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una celda solar tipo Grätzel sensibilizada con pigmentos naturales como: ácido carminico, extractos de la cáscara de papaya y clorofilas de la microalga *Scenedesmus obliquus*.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener un extracto a partir de la cáscara de papaya.
- Obtener un extracto de las clorofilas de la microalga *Scenedesmus obliquus*.

- Caracterizar los pigmentos naturales por medio de la técnica de espectrofotometría UV-Vis.
- Desarrollar los elementos de la celda solar: fotoelectrodo, contraelectrodo y electrolito.
- Realizar pruebas de sensibilización de las celdas con los pigmentos extraídos de la cáscara de papaya y la microalga *Scenedesmus obliquus* de manera individual.
- Probar individualmente un tercer pigmento, el estándar de ácido carminico, principal compuesto de la cochinilla.
- Probar las mezclas de los pigmentos antes mencionados como sensibilizadores en las celdas.
- Caracterizar las celdas solares desarrolladas mediante los valores de voltaje y corriente generada bajo condiciones de iluminación estándar (100 mW cm^{-2}).
- Caracterizar las celdas solares desarrolladas por medio de la espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS).

1.3 HIPÓTESIS

El pigmento natural ácido carmínico, así como los pigmentos contenidos en el extracto de cáscara de papaya y las clorofilas provenientes de la microalga *Scenedesmus obliquus*, al ser usados como sensibilizadores en celdas solares tipo Grätzel, proporcionarán mejoras significativas en las eficiencias de fotoconversión.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

2.1 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES (DSSC)

A pesar de que las aplicaciones de tecnología fotovoltaica han sido dominadas por dispositivos de unión de estado sólido, generalmente a base de silicio, recientemente se ha tenido un gran interés por el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos emergentes denominados de tercera generación basados en materiales conductores nano-cristalinos [6]. Dentro de esta clasificación de tecnología fotovoltaica emergente de tercera generación, se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes propuestas por Grätzel y sus colaboradores en el año 1991 [24]. Debido a su construcción básica, estas celdas ofrecen el concepto de bajo costo de fabricación, compatibilidad y buen comportamiento bajo condiciones de luz escasa [25]. Las celdas solares sensibilizadas con colorante son aquellas capaces de convertir la luz visible en electricidad a través de un sistema basado en la sensibilización de un óxido semiconductor mesoporoso nanocristalino con una banda prohibida amplia, que es depositado sobre un sustrato transparente conductivo y que está en contacto con un electrolito [2]. En la estructura de estas celdas, el colorante se ancla al semiconductor por medio de ciertos grupos funcionales en su estructura, como los grupos hidroxilo, éste lleva a cabo el proceso de absorción de luz en la celda [25]. Los colorantes sensibilizadores utilizados hasta ahora comprenden moléculas orgánicas [10], [11], inorgánicas, metal-orgánicas [12] y pigmentos naturales [13]. Algunos sensibilizadores orgánicos tales como ftalocianina, cianina, xanteno, cumarina, entre otros, han reportado baja transferencia de carga al semiconductor debido a la poca absorción en la región del visible y a la débil unión química con éste [26]. Por otro lado, los sensibilizadores a base de complejos metálicos como el rutenio (Ru) han sido los más eficientes utilizados en estas celdas en cuanto a estabilidad, rango de absorción en la región visible del espectro solar, excelente inyección de electrones al semiconductor y, por lo tanto, porcentajes favorables de eficiencia de fotoconversión [27]. Estos colorantes han sido estudiados y aplicados como sensibilizadores desde el modelo de celda tipo Grätzel a base de colorante N3 (cis-RuL₂-(NCS)₂) desarrollado en 1993, el cual en investigaciones recientes ha reportado una eficiencia de fotoconversión de energía solar en energía eléctrica aproximada del 10% [8]. Por otro lado, otros complejos metálicos usados como sensibilizadores han reportado eficiencias del 11.18% y 11.1% (colorantes N719 y N749 respectivamente) [8].

A pesar de las ventajas que presentan estos colorantes metálicos, las cuales benefician el porcentaje de fotoconversión en la celda, los procesos de obtención requieren procedimientos complicados y exhaustivos, así como costosos.

Es por eso que el uso de los pigmentos naturales como sensibilizadores en celdas solares de Titania representa una alternativa para la fabricación de celdas con efectivos porcentajes de fotoconversión de energía a bajo costo ya que su producción puede obtenerse a gran escala. Los pigmentos naturales pueden ser extraídos de coloridas flores, frutas, hojas, etc., Su biocompatibilidad en el medio ambiente representa otra gran ventaja para su uso como sensibilizadores naturales en estos dispositivos fotovoltaicos [27].

2.2 ESTRUCTURA Y PRINCIPIO DE OPERACIÓN DE LAS DSSC

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes están compuestas por 2 electrodos transparentes y conductivos. Los más utilizados son el sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el de óxido de estaño dopado con indio (ITO). El sustrato lleva una capa de un óxido metálico mesoporoso, donde comúnmente son empleadas nanopartículas de TiO_2 . Las moléculas del pigmento utilizado como sensibilizador son depositadas sobre este sustrato llamado fotoanodo. Una característica importante del sensibilizador es que debe contener grupos funcionales en su estructura química que sean adecuados para que éste interactúe y quede unido al semiconductor y pueda darse la transferencia de carga. Se han reportado estudios en donde se establece que un anclaje exitoso con el semiconductor será determinado tanto por el pH del medio en que se encuentre la molécula de colorante, como por su estructura química. El grupo funcional más comúnmente utilizado para anclar las moléculas de colorante es el grupo carboxilo [28].

La foto-excitación ocurre cuando el pigmento absorbe luz y los electrones se excitan de su banda de valencia a su banda de conducción y son inyectados a la banda de conducción del TiO_2 [25]. Luego de este proceso, la molécula del pigmento se reduce a su estado fundamental en el electrolito para seguir el flujo de corriente. Gracias a que el electrolito contiene un par redox I^-/I_3^- se puede llevar a cabo la regeneración del pigmento a su estado original por la donación de electrones del yoduro I^- [29].

Para continuar con el circuito, los electrones inyectados viajan a través del TiO_2 hacia el FTO por medio de dos importantes mecanismos: el transporte de electrones en la estructura

crystalina y transporte de huecos en el electrolito [3]. Luego viajan a una fuente externa para finalmente llegar al contraelectrodo o cátodo (electrodo positivo) de la celda.

La Figura 1 muestra todos los componentes de una DSSC y muestra el recorrido que hacen los electrones generados por el colorante a través de la celda para completar el circuito eléctrico.

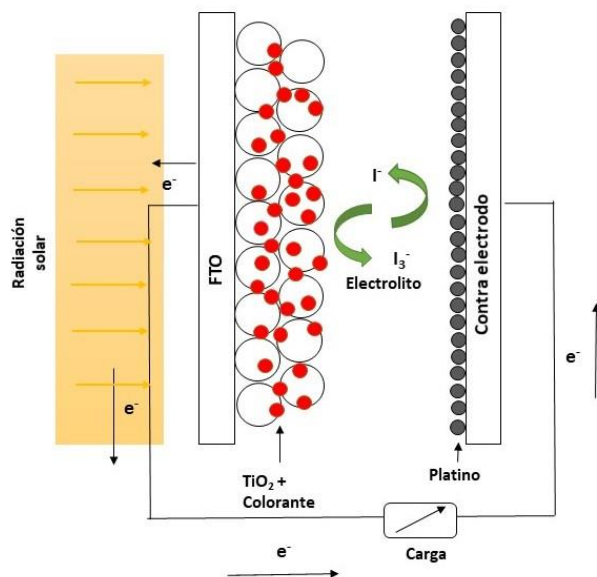


Figura 1. Configuración de una celda solar sensibilizada con colorante o celda tipo Grätzel.

2.2.1 SEMICONDUCTOR

El semiconductor usado en el fotoelectrodo debe tener una alta porosidad ($\sim 50\%$), un área de superficie grande y una banda prohibida amplia. Sus características deben coincidir con el sensibilizador debido a que las partículas nanocrystalinas de la película mesoporosa aceptan los electrones excitados del colorante para generar una corriente eléctrica [27].

La película de semiconductor se deposita sobre un sustrato transparente conductor que exhibe una alta transparencia. Los sustratos más comúnmente usados están recubiertos con óxidos tales como óxido de estaño dopado con indio o flúor (ITO o FTO, respectivamente). Algunos autores concluyen que las celdas basadas en FTO tienen mejor eficiencia que las basadas en ITO [30]. Los métodos de depósito de semiconductores más comunes en el sustrato son: serigrafía, técnica de cuchilla (doctor blade), deposición electroforética, entre otros [8].

El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más comúnmente utilizado en celdas sensibilizadas con colorante debido a las propiedades que tiene respecto a otros semiconductores como ZnO y SnO_2 , por ejemplo, brinda mayor eficiencia de fotoconversión de la corriente generada en conjunto con el colorante.

Además, el TiO_2 es económico, abundante y no tóxico, también presenta estabilidad térmica en sistemas fotoelectroquímicos en condiciones de operación extremas. La banda prohibida en su fase anatasa (3.2 eV) es adecuada para el nivel de excitación de pigmentos naturales. Esta característica es importante ya que gracias a esto la inyección de electrones de la banda de conducción del pigmento a la del semiconductor logra ser eficiente. También el TiO_2 tiene un alto índice de refracción ($n = 2.5$) que beneficia la absorción y dispersión de la luz dentro de la película semiconductor [8], [31].

2.2.2 CONTRAELECTRODO

El contraelectrodo es donde ocurre la reducción del mediador redox. Aquí se difunden los iones oxidados en el electrolito y se aceptan electrones del circuito externo. Debido a esto, el contraelectrodo debe tener una baja resistencia de transferencia de carga y alta densidad de corriente ya que transfiere los electrones del circuito externo al electrolito [9].

El platino representa el mejor material para ser usado como contra electrodo, ya que actúa como un catalizador y proporciona una alta corriente de intercambio para la reducción de la forma oxidada del mediador de carga (triioduro). Sin embargo, el platino es costoso y es un metal raro el cual da lugar a productos tóxicos como el yoduro de platino generado por corrosión del mediador redox [32]. Es por eso que se buscan alternativas para reemplazar el contraelectrodo de platino con materiales como nanotubos de carbono, grafito, polímeros conductores, entre otros, que son económicos, aunque algunos materiales tienen una resistencia eléctrica más alta que el platino [8], [33]. La fabricación del contraelectrodo se puede producir mediante serigrafía, pulverización catódica o pirólisis de solución de H_2PtCl_6 sobre el sustrato transparente [8].

2.2.3 ELECTROLITO (MEDIADOR REDOX)

El electrolito en las celdas solares sensibilizadas se utiliza para regenerar el colorante una vez que los electrones han viajado a través de la banda de conducción del semiconductor nanocristalino. El electrolito debe tener las siguientes propiedades: alta conductividad eléctrico-iónica, debe ser transparente a la luz visible, producir un buen contacto con la superficie del semiconductor y el contraelectrodo, no ser corrosivo para el contraelectrodo y tener una buena resistencia térmica, química, estabilidad óptica, electroquímica e interfacial para no degradar el pigmento [34]. Los tres tipos diferentes de electrolito que se han utilizado en DSSC son sólidos, casi sólidos y líquidos.

El electrolito de estado sólido se ha desarrollado para evitar defectos en la DSSC por la evaporación del electrolito líquido. El componente de estos electrolitos son los semiconductores de tipo p o un material de transporte de huecos (HTM por sus siglas en inglés). El HTM puede ser moléculas pequeñas con una banda prohibida amplia como el 2,2',7,7'-Tetrakis(N, N-di-p-metoxi-fenilamina)-9,9'-espirobifluoreno (spiro-MeOTAD) o polímeros semiconductores como el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Además, los semiconductores de tipo p deben cumplir ciertas especificaciones para funcionar como electrolito sólido: deben ser capaces de transferir huecos desde el estado de excitación de las moléculas de colorante al contraelectrodo; debe llevar a cabo la interacción de las moléculas de colorante con la superficie del semiconductor mediante enlaces, y finalmente, los materiales sólidos que transportan los huecos deben tener una penetración adecuada en el colorante tridimensional absorbido en el semiconductor nanoporoso [35].

El estado casi sólido es un sistema que está compuesto de polímero y electrolito líquido. Estos electrolitos se forman por métodos físicos o químicos en los que una gran cantidad de electrolito líquido se incorpora a una matriz polimérica para formar un gel estable con una estructura de red. Para funcionar correctamente, estos dependen de la temperatura de trabajo de la celda, ya que a temperaturas muy altas puede formar una fase líquida. Sin embargo, tienen una buena estabilidad, conductividad eléctrica y excelentes propiedades de contacto interfacial en comparación con los electrolitos líquidos [8], [29].

Los más utilizados hasta ahora han sido los electrolitos líquidos que contienen un par redox yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-), aditivos y disolventes como el acetonitrilo, el carbonato de propileno y el carbonato de etileno [36]. Por otro lado, los complejos Br^-/Br_2 , SCN^-/SCN_2 , $SeCN^-/SeCN_2$ y bipyridil cobalto (III/II) también han sido probado en celdas sensibilizadas con eficiencias de hasta el 13% [37]. El I^-/I_3^- es el más utilizado comúnmente ya que realiza una rápida regeneración del pigmento, tiene un potencial redox adecuado, buena solubilidad, baja absorción en la región visible y muy baja recombinación entre los electrones inyectados al semiconductor y el Triyoduro [29].

2.3 PARÁMETROS FOTOELECTROQUÍMICOS EN LAS DSSC

Uno de los métodos más efectivos para poder determinar el comportamiento fotoelectroquímico de las celdas es la medición de la curva corriente voltaje J-V. Esta curva se obtiene al medir la celda bajo la potencia de 1 sol (100 mW cm^{-2}) utilizando un simulador solar y arroja información importante acerca de los procesos de transporte y recombinación de los electrones [3]. La caracterización e interpretación de los procesos que ocurren en la celda suelen ser más complejos que los de una celda de unión tipo p-n debido a los límites de interfase de las moléculas de pigmento del sensibilizador, el semiconductor sólido TiO_2 y el electrolito líquido [38].

El voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de circuito cerrado (J_{sc}) y el factor de llenado (FF) así como la eficiencia de la fotoconversión son los cuatro parámetros de caracterización de las DSSC que se pueden obtener de las curvas J-V [2], [39].

En la Figura 2 se muestran los parámetros fotoelectroquímicos de caracterización de una celda sensibilizada con colorante en una curva J-V obtenida de la medición bajo la potencia de 1 sol. Una curva J-V de caracterización parte de la corriente de corto circuito a cero volts hacia un voltaje de circuito abierto a corriente igual a cero.

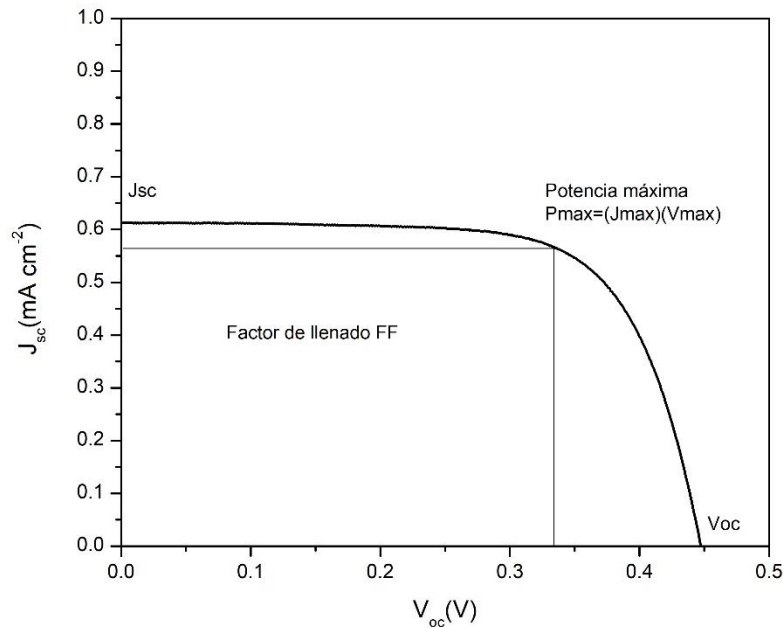


Figura 2. Curva J-V de una celda solar sensibilizada con colorante.

2.3.1 DENSIDAD DE CORRIENTE DE CIRCUITO CERRADO J_{sc}

La densidad de corriente de circuito cerrado parte de la máxima corriente de salida que se genera en la celda y corresponde a la corriente generada por unidad de área (mA cm^{-2}). Esta corriente es generada al irradiar la celda sensibilizada con la potencia del simulador solar (1 sol) cuando el voltaje aplicado es igual a cero [3]. Está relacionado con la capacidad del sensibilizador para capturar los fotones de la luz solar y la eficacia de la inyección de estos electrones en el semiconductor. A medida que aumenta la intensidad de la luz incidente, aumenta el número de fotones generados y, por lo tanto, el número de electrones disponibles para inyectarse en el semiconductor es mayor. Además del número de fotones, J_{sc} depende de algunos otros factores como el área activa de la celda (área irradiada), el espectro de luz incidente, las propiedades ópticas, las condiciones de operación, las propiedades de los materiales de la celda, entre otros [38].

2.3.2 VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO V_{oc}

Este parámetro en la celda equivale al voltaje máximo que la celda solar proporciona a un circuito externo y se determina cuando el flujo de corriente a través del dispositivo es igual a cero. Mide la diferencia del potencial eléctrico entre el electrodo de trabajo (fotoelectrodo) y el contraelectrodo en condiciones de iluminación lo cual se refiere a la diferencia entre el nivel Fermi del semiconductor mesoporoso TiO_2 y el potencial redox del electrolito. El voltaje de circuito abierto se muestra en la Figura 2. La energía en la celda es generada cuando se opera en el cuarto cuadrante del plano de la curva J-V entre valores de voltaje de cero y V_{oc} [3].

Ya que el voltaje es independiente del área activa, se obtendrán valores constantes si se mide a las mismas condiciones de potencia y de temperatura para cualquier celda de este tipo. Por otro lado, la razón para no alcanzar los valores teóricos del voltaje de circuito abierto se debe a la recombinación de los electrones inyectados con el pigmento oxidado [3].

La potencia máxima generada en la celda está dada por la corriente máxima J_{max} y el voltaje máximo V_{max} y se representa como el punto de inflexión en la curva J-V (Figura 2).

2.3.3 FACTOR DE LLENADO FF

La importancia de este parámetro radica a partir de la determinación de la potencia máxima en conjunto con la J_{sc} y V_{oc} de una celda, además se relaciona con la eficiencia de fotoconversión. Es decir, el factor de llenado se refiere a la relación entre la potencia máxima y el producto de la densidad de corriente de circuito cerrado J_{sc} por el voltaje de circuito abierto V_{oc} . Es por esto que partiendo de estos valores el factor de llenado se puede calcular a partir de la siguiente ecuación [2]:

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

2.3.4 EFICIENCIA DE FOTOCONVERSION (η)

La proporción entre la potencia generada en la celda P_{max} y la potencia que incide en el área activa de la celda P_{in} , se utiliza para calcular la eficiencia de conversión fotoeléctrica η .

La potencia incidente normalizada es igual a 1000 W m^2 . La eficiencia de fotoconversión depende de factores como la temperatura de la celda, la calidad de iluminación, la intensidad luminosa total y la distribución espectral de intensidad. La eficiencia total se calcula entonces utilizando la densidad de corriente de circuito cerrado, el voltaje de circuito abierto, el factor de llenado y la potencia incidente sobre la superficie de la celda a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta (\%) = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{inc}} \times 100$$

2.3.5 EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE CORRIENTE POR FOTÓN INCIDENTE (IPCE)

También definido como eficiencia cuántica externa (EQE), el IPCE mide el número de electrones fotogenerados ($N_{electrones}$) por fotones incidentes en la celda ($N_{fotones}$) a lo largo de un rango de longitud de onda. Para su medición se utiliza un monocromador el cual irradia luz monocromática con un ancho de banda estrecho para hacer la medición más específica y la medición de la potencia a cada longitud de onda se utiliza para calcular el número de fotones generados. Se utiliza la siguiente relación para calcular el IPCE expresado en porcentaje:

$$IPCE (\%) = \frac{N_{Electrones}}{N_{Fotones}} \times 100$$

Otra medición frecuentemente reportada es la eficiencia cuántica interna (IQE por sus siglas en inglés) la cual representa el número de electrones que han sido convertidos a partir de los fotones absorbidos en la celda. Este valor puede ser calculado si se conoce la fracción de fotones absorbidos a partir del espectro de absorción de la celda solar sensibilizada con colorante.

Tomando en cuenta la cantidad de carga eléctrica transferida por unidad de tiempo como la fotocorriente generada en la celda, la ecuación utilizada para calcular el IPCE puede ser sustituida por:

$$IPCE = \frac{N_{Electrones}}{N_{Fotones}} = \frac{qN_{Electrones}/t}{qN_{Fotones}/t} = \frac{I_{sc}}{qN_{Fotones}/t}$$

Donde q se refiere a la carga elemental, t es el tiempo e I_{sc} es la fotocorriente.

Relacionando lo anterior con la P_{inc} , se obtiene:

$$P_{inc} = \frac{N_{fotones}}{t} h\nu = \frac{N_{fotones}}{t} h \frac{C_0}{\lambda}$$

Donde h es la constante de Plank (m^2kg/s), ν es la frecuencia, C es la velocidad de la luz (m/s) y λ es la longitud de onda (m).

Finalmente, el IPCE puede expresarse como:

$$IPCE (\lambda) = \frac{I_{sc}}{\frac{q\lambda P_{in}}{hC_0}} = \frac{I_{sc} hC_0}{q\lambda P_{in}} = \frac{I_{sc} \times 1240 (mAcm^{-2})}{\lambda (nm) \times P_{in} (mAcm^{-2})} \times 100\%$$

En la Figura 3 se muestra el espectro IPCE de una celda sensibilizada con pigmento tipo Grätzel [40].

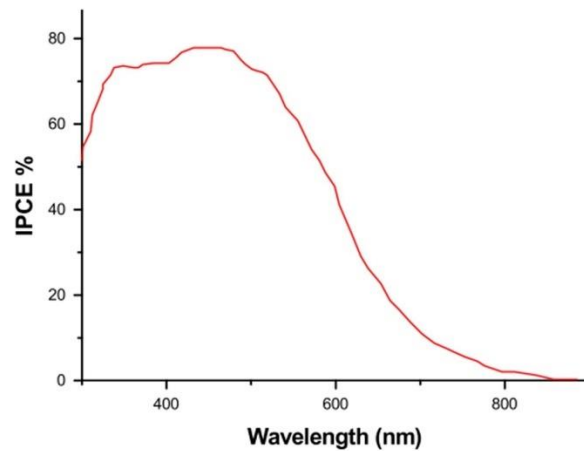


Figura 3. Espectro IPCE de una DSSC reportado por Grätzel et al [40].

2.3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

EIS es utilizada para medir resistencias y capacitancias de los diferentes componentes de la celda solar y poder entender mejor el comportamiento de los mismos de una manera dinámica ya que con la curva J-V solo se puede tener información acerca del transporte de electrones y su recombinación.

Se puede definir la resistencia como la capacidad de un circuito eléctrico para resistir el flujo de corriente o de electrones y se relaciona con el voltaje a partir de la ley de Ohm como se muestra a continuación:

$$V = I \times R$$

Gracias a EIS se puede medir diferentes resistencias en la celda solar sensibilizada como, por ejemplo, la resistencia en serie causada por el FTO, la resistencia de recombinación provocada por la interface semiconductor/colorante/electrolito, la difusión causada por el par redox del electrolito y la resistencia generada por la transferencia de electrones en el contra electrodo [3].

La impedancia de una DSSC describe una parte real (magnitud $|z|$) la cual se grafica en el eje de las abscisas y otra parte imaginaria (fase q) graficada en el eje de las ordenadas.

$$Z = \text{Real}(Z) + \text{imaginario}(Z)$$

2.4 SENSIBILIZADORES

La función del sensibilizador en la celda de titanio es imitar el trabajo de los complejos de captación de luz que participan en la fotosíntesis una vez que ocurre la absorción de radiación solar. En la celda sensibilizada, gracias a la captación de radiación por el sensibilizador, ocurre la fotogeneración de electrones que son inyectados al semiconductor. El circuito termina una vez que éstos llegan al contra electrodo y en conjunto con el electrolito, ocurre la regeneración del sensibilizador [2].

Para que un sensibilizador pueda cumplir su función adecuada y efectivamente en la celda debe cumplir con las siguientes características: (1) un amplio espectro de absorción que incluya longitudes de onda desde la región del visible del espectro solar, así como las cercanas al infrarrojo. (2) Su coeficiente de absorción debe ser alto para facilitar la función de captación de luz. (3) El orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO por sus siglas en inglés) debe estar por encima del valor de la banda de conducción del semiconductor para facilitar la inyección de electrones. (4) El nivel de su orbital molecular ocupado de más energía (HOMO por sus siglas en inglés) debe estar por debajo del potencial redox del electrolito para que se lleve a cabo la regeneración del pigmento una vez terminado el circuito. (5) Un alto coeficiente de extinción molar para facilitar la adsorción de más moléculas de pigmento en el semiconductor [41].

Con base en lo anterior, diferentes tipos de sensibilizadores se han estudiado para ser utilizados en celdas de Titania con los cuales se han obtenido avances significativos para la obtención de eficiencia de fotoconversión efectiva. Estos sensibilizadores son principalmente: moléculas orgánicas [10], [11], inorgánicas, metal-orgánicas [12] y pigmentos naturales [13].

2.4.1 SENSIBILIZADORES NATURALES

Algunas características importantes de los colorantes tanto orgánicos como sintéticos son su amplio espectro de absorción en la región visible, así como la presencia de grupos hidroxilo y carbonilo que tienen la capacidad de quelar sitios en el Ti (IV) para unirse a la superficie del semiconductor. Los extractos crudos de pigmentos naturales favorecen la adsorción del

colorante al evitar la recombinación electrolítica y evitar la agregación del colorante. Esto se explica por la presencia de otras moléculas naturales en el extracto, como alcoholes y ácidos orgánicos [5]. Los principales pigmentos naturales utilizados en celdas solares son las clorofilas, carotenoides, betalainas y antocianinas [9].

La eficiencia alcanzada en las celdas solares sensibilizadas con pigmentos reportadas están en un rango que varía de 0.001% a 2.06% para pigmentos sin modificaciones. En cambio, en otros estudios de pigmentos naturales modificados químicamente y co-sensibilización, se han alcanzado eficiencias hasta del 4%. En la tabla 1 se muestran algunas eficiencias alcanzadas en celdas solares sensibilizadas con pigmentos naturales.

Tabla 1. Eficiencias de fotoconversión alcanzadas en celdas solares de Titania sensibilizadas con pigmentos naturales.

| Pigmento | Densidad de corriente de circuito cerrado (mA cm⁻²) | Voltaje de circuito abierto (V) | Factor de llenado | η (%) | Referencia |
|-------------------------|---|--|--------------------------|--------------|-------------------|
| Clorofila | 0.012 | 0.230 | 0.352 | 0.001 | [19] |
| Betaxantina (betalaina) | 8.80 | 0.389 | 0.60 | 2.06 | [20] |
| Crocetin (carotenoide) | 2.84 | 0.43 | 0.46 | 0.56 | [42] |
| Clorofila | 1.19 | 0.460 | 0.52 | 0.28 | [43] |
| Xantofila (carotenoide) | 0.75 | 0.552 | 0.70 | 0.29 | [44] |
| Antocianina | 0.8017 | 0.543 | 0.66 | 0.29 | [44] |

| | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|------|
| Clorofila <i>a</i> con β -caroteno (4:1) | 13.7 | 0.53 | 0.58 | 4.2 | [45] |
| Antocianina | 0.50 | 0.33 | 0.52 | 0.17 | [46] |
| Clorofila | 0.397 | 0.559 | 0.44 | 0.1 | [47] |
| Clorofila: xantofila | 0.206 | 0.619 | 0.60 | 0.085 | [22] |
| Carotenoide y antocianina | 0.87 | 0.36 | 0.49 | 0.3 | [46] |
| Xantofila | 0.127 | 0.46 | 0.51 | 0.03 | [48] |
| β -caroteno | 0.185 | 0.230 | 0.303 | 0.022 | [19] |

2.4.2 CAROTENOIDES

Los carotenoides son el grupo de pigmentos más distribuido en la naturaleza. Están presentes en algas, plantas superiores, hongos, bacterias y en algunas formas de vida animal con distintivos colores rojo, naranja y amarillo. La clasificación de los carotenoides depende de su estructura, así, los carotenos (Figura 4) están constituidos por carbono e hidrógeno y las xantofilas por carbono, hidrógeno y oxígeno. Se han identificado hasta 600 carotenoides en la naturaleza, principalmente como fucoxantina en algas marinas, y luteína, violaxantina y neoxantina en hojas verdes [49]. Los carotenoides y las clorofilas se complementan entre sí a través de reacciones redox. Los carotenoides destacan en este proceso al servir como componentes de los pigmentos para la recolección de luz y como fotoprotectores contra daños oxidativos [25]. En general los carotenoides de color amarillo presenta su absorción máxima en un rango de los 400 a los 500 nm [50].

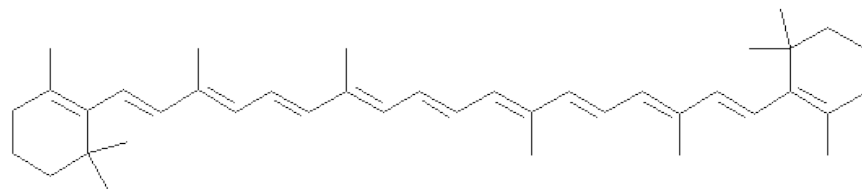


Figura 4. Estructura química del β -caroteno.

2.4.3 CLOROFILAS

Las clorofilas se consideran los principales pigmentos fotosintéticos en la naturaleza (Figura 5). Absorben luz en las regiones de longitud de onda del rojo, azul y violeta, brindando a las plantas su color verde. Debido a sus propiedades espectrales es posible convertir la energía solar en energía química y transferir electrones de manera efectiva. El rango de absorción de las clorofilas en solventes varía de 428 a 432 y de 660 a 665 nm [51]. Este pigmento se encuentra principalmente en plantas verdes, algas y cianobacterias [5], [25], [52]. Las clorofilas *a* y *b* son los tipos más comunes que se encuentran en la naturaleza, siendo el tipo *a* (metil trans-32-carboxy-pirofenoforbida) el más eficiente aplicado en celdas solares [53].

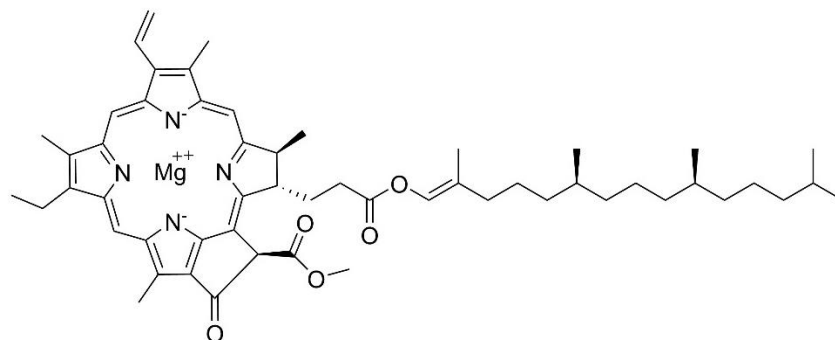


Figura 5. Estructura química de la clorofila.

2.4.4 QUINONAS

Las quinonas son compuestos químicos altamente reactivos debido a su estructura. Participan en el transporte de electrones en las membranas mitocondriales y cloroplastos en las plantas. Además en reacciones de óxido-reducción en los organismos donde están presentes [49]. Algunos de estos compuestos son responsables de proveer coloración en las membranas, huevos, conchas, entre otros, en algunos organismos superiores, aunque también ocurre su acumulación como pigmento en algunos microorganismos de los cuales se ha obtenido un porcentaje significativo de recuperación de peso seco [49].

Una de las principales aplicaciones de estos compuestos es su utilización en alimentos a nivel industrial. Uno de los pigmentos más utilizados en esta aplicación es el ácido carmínico (antraquinona) (Figura 6). Este compuesto es obtenido a partir del insecto mexicano de la cochinilla (*Dactylopus coccus*) y además de la industria alimentaria, también ha tenido aplicación en la industria cosmética y en química analítica para la determinación de boro, berilio, uranio, osmio, entre otros [54].

Por los grupos funcionales carboxilo y carbonilo en la estructura química, además de su rango de absorción alrededor de los 500 nm en el espectro solar, el ácido carminico se ha propuesto como candidato para la sensibilización de celdas solares [23], [54]–[56].

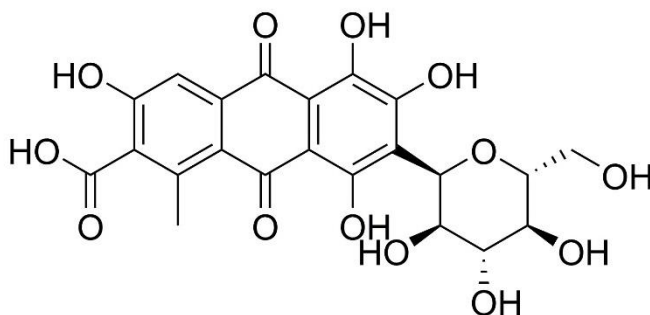


Figura 6. Estructura química del ácido carminico.

Capítulo III

METODOLOGÍA

3.1 EXTRACCIÓN DE PIGMENTOS

3.1.1 EXTRACCIÓN DE PIGMENTOS DE LA CÁSCARA DE PAPAYA

La extracción de pigmentos se realizó en los laboratorios del Centro del Agua del Tecnológico de Monterrey bajo condiciones controladas.

Parte del procedimiento para la obtención del extracto de la cáscara de papaya (PA) se basó en la metodología Taya *et al* [57] como se describe a continuación:

Primeramente, se secó la cáscara de papaya fresca durante 24 h en un horno a temperatura de 50°C. Una vez obtenida la cáscara libre de humedad, se suspendieron 5 g de cáscara seca en 50 ml de hexano. La mezcla se mantuvo en agitación por 48 h. Después de la extracción con solvente, la mezcla se centrifugó a 4000 rpm por 5 min a una temperatura de 10°C para evitar la degradación del pigmento. La solución fue filtrada utilizando un filtro de membrana de nylon de 0.2 µm de tamaño de poro y después se secó con un rotavapor.

3.1.2 EXTRACCIÓN DE CLOROFILAS DE LA MICROALGA *SCENEDESMUS OBLIQUUS*

Para la realización de esta tesis, la cepa *Scenedesmus obliquus* fue proporcionada por el departamento de Biotecnología del Tecnológico de Monterrey. Esta cepa fue obtenida de la Colección de Cultivos de Algas de la Universidad de Texas en Austin (UTEX). El cultivo se llevó a cabo en un medio modificado de Bold 3N a pH 6.2. Luego de 6 días de crecimiento de la microalga se hizo la cosecha de biomasa, y el extracto de clorofilas (Chl) se obtuvo como se describe a continuación tomando como referencia los trabajos de Armeli Minicante *et al* y Lim *et al* [22], [58]:

4 mg de biomasa de la microalga *Scenedesmus obliquus* se diluyeron en 10 ml de metanol puro. La mezcla fue centrifugada a 4500 rpm por 10 min a 4°C. Este paso se realizó 3 veces. Luego de centrifugar, la mezcla se sonico por 2 h. Se dejó la mezcla en agitación lenta por 12 h en oscuridad. Finalmente, la biomasa fue removida y se recuperó el extracto de clorofilas en metanol.

Para ambos procedimientos de extracción, todos los experimentos se realizaron en condiciones de baja intensidad de luz y una vez obtenidos los extractos estos fueron cubiertos

con papel aluminio para prevenir la degradación de los pigmentos. Para asegurar una mejor conservación en refrigeración, los viales que contian los extractos fueron rellenos con nitrógeno con la finalidad de desplazar el oxígeno por un gas inerte.

3.2 PREPARACIÓN DE PIGMENTOS

El estándar de ácido carminico (CA) con pureza del 95% fue comprado en la compañía Golden Bell y se preparó en etanol.

Se probaron tres preparaciones diferentes de los pigmentos CA, PA y Chl para la sensibilización de las celdas. Una vez que la preparación de los pigmentos de CA, PA y Chl fueron llevadas a cabo, se realizaron pruebas de co-sensibilización o mezcla de los extractos en proporción 1:1, v/v y 1:1:1, v/v para sensibilizar la celda. Las combinaciones probadas fueron las siguientes: Chl:PA, CA:PA, CA:Chl y CA:PA:Chl.

El estándar de ácido carminico fue preparado en concentraciones de 1969.5, 984 y 492 $\mu\text{g ml}^{-1}$ en etanol, usando como referencia los rangos de concentración analizados por los autores Htike *et al* y Munir *et al* y tomando en consideración los resultados de baja absorción de las moléculas de pigmento en el semiconductor TiO_2 [55], [59].

El extracto crudo de cáscara de papaya fue pesado para después ser diluido en 50 ml de hexano y así calcular la cantidad de extracto máxima obtenida a partir del proceso de extracción. La cantidad máxima obtenida de extracto crudo de PA fue de 3640 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Posterior a esto, se hicieron diluciones del extracto crudo en cantidades 1820 y 910 $\mu\text{g ml}^{-1}$ para probar su efecto en la eficiencia de las celdas.

Finalmente, el extracto de clorofila obtenido, al igual que el de PA, fue pesado y diluido en 10 ml de metanol. A partir de esta relación de peso/volumen se determinó la cantidad de extracto máxima obtenida del proceso de extracción. Esta cantidad fue 2.08 $\mu\text{g ml}^{-1}$. A partir de este extracto, se hicieron diluciones para obtener las siguientes cantidades: 0.52 y 1.04 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Las tres preparaciones fueron probadas en celdas sensibilizadas para seleccionar aquella que resultara en mayor porcentaje de eficiencia de fotoconversión.

3.3 DESARROLLO DE LOS COMPONENTES DE LA CELDA SOLAR

La metodología seguida para desarrollar todos los elementos de la celda fue en base a lo reportado en trabajos previos realizados por estudiantes y personal del Centro de Investigaciones en Ópticas A.C. [60]–[62]. El fotoelectrodo o electrodo de trabajo fue preparado como se indica [16] con algunas modificaciones. El sustrato utilizado para la fabricación del fotoelectrodo fue un vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con fluor (FTO) (TEC 15 3x3x2.2 mm).

A continuación, se describe brevemente el proceso de fabricación del fotoelectrodo:

El sustrato FTO se lavó primeramente con abundante agua y jabón. Luego se lavó con una solución compuesta de isopropanol:acetilacetona en proporción 1:1, v/v por 30 min en un baño de ultrasonificación. Luego el sustrato FTO se expuso 15 min a luz UV.

La primera capa de semiconductor TiO_2 fue depositada por el método de spray pirolisis al rociar una solución de isopropóxido de titanio (IV) disuelto en etanol y acetilacetona sobre el FTO a una temperatura de 450°C . El FTO se calcinó a 500°C por 30 min. Después se depositó la capa transparente de TiO_2 (pasta TiO_2 WER2-0 reflectora de DYESOL) por el método de impresión de pantalla. El FTO se dejó secar por 15 min a 100°C para evaporar el solvente de la pasta.

Luego se depositó la capa dispersora de TiO_2 (pasta TiO_2 DSL 18NR-T de DYESOL) siguiendo la misma técnica de impresión de pantalla y dejando secar el solvente al calentar el FTO por 15 min a 100°C . Una vez depositadas las 2 pastas de semiconductor TiO_2 , el sustrato FTO se calcinó a 500°C por 30 min.

Para la preparación del electrolito, se disolvió yoduro 1-metil-3-propilimidazodio 0.6M, iodo 0.05M y yoduro de litio 0.05M en acetonitrilo:valeronitrilo en proporción 85:15 v/v.

La preparación del contraelectrodo se llevó a cabo de la siguiente manera:

Un sustrato de vidrio FTO, lavado como se indicó previamente para la fabricación del fotoelectrodo, se recubrió con una solución de ácido hexacloroplatinico en isopropanol en

concentración 10mM. El vidrio se cubrió con tres capas de esta solución, dejando secar a temperatura ambiente entre cada deposito. El vidrio FTO se calcinó a 500°C por 30 min.

3.4 PREPARACIÓN DE LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA Y SU CARACTERIZACIÓN

La sensibilización de los fotoelectrodos se llevó a cabo mediante la técnica de pipeteo basada en la metodología de Esparza *et al* [61] de la siguiente manera: se depositaron 20 μl en el fotoelectrodo, en un área de sensibilizado de 0.282 cm^2 . La gota se dejó secar a temperatura ambiente. Esto se repitió 10 veces para un volumen total de sensibilizado de 200 μl .

El procedimiento se aplicó para cada pigmento por separado y también a las combinaciones entre los mismos. Todas las celdas ensambladas fueron sensibilizadas con un volumen total de 200 μl . En el caso de las combinaciones hechas con dos y tres pigmentos, se mantuvo una relación de volumen 1:1 y 1:1:1 respectivamente.

Los espectros de absorción UV-Vis de los pigmentos en solución y de las celdas sensibilizadas fueron medidos de 250 a 750nm en un espectrofotómetro de Tecnologías Agilent (Cary 5000).

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca JEOL JSM-7800F para analizar la sección transversal de la celda solar sin sensibilizar (TiO_2), así como de las celdas sensibilizadas con CA, PA, Chl y sus combinaciones. Un análisis de elementos por mapeo para silicio, estaño, titanio y carbon se llevó a cabo para demostrar la presencia de los pigmentos orgánicos en la capa activa (pasta transparente) del TiO_2 .

3.5 MEDICIÓN DE LAS CURVAS J-V E IPCE

Para determinar la eficiencia de fotoconversión eléctrica, se ensambló la celda con el contraelectrodo de platino estilo sándwich y se colocó el electrolito en medio de los dos electrodos. El área activa de la celda fue de 0.19 cm^2 y se midió en un simulador solar (Oriel Sol 3A) bajo la potencia equivalente a 1 sol (100mW cm^{-2}). Para llevar a cabo la medición

de la curva corriente-voltaje (I-V) también se utilizó un potenciostato Gamry (referencia 600).

Para determinar la eficiencia de fotoconversión de las celdas, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\eta (\%) = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{inc}}$$

Donde:

J_{sc} es la densidad de corriente de circuito cerrado (mA cm^{-2})

V_{oc} es el voltaje de circuito abierto (V)

P_{inc} es la potencia de luz incidente (W cm^{-2})

FF es el factor de llenado calculado de la siguiente manera:

$$FF (\%) = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100$$

Las mediciones del espectro de eficiencia de conversión de fotones incidente (IPCE por sus siglas en inglés) se realizaron utilizando una lámpara de xenón 450 W (Newport 6279NS) y un monocromador (Newport modelo 74125). El IPCE expresado en porcentaje se calculó utilizando J_{sc} y la siguiente relación:

$$IPCE (\%) = 1240 \times \frac{J_{sc}}{\lambda \times P_{inc}} \times 100$$

3.6 MEDICIONES DE ESPECTROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE IMPEDANCIA (EIS)

La espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS por sus siglas en inglés) se midió utilizando un potenciostato Gamry (referencia 600) aplicando una perturbación de voltaje (10 mV) a diferentes frecuencias de 100 kHz a 0.1 Hz para diferentes voltajes en condiciones de oscuridad. Los datos de impedancia se ajustaron utilizando el software Zview.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PREPARACIÓN DE PIGMENTOS

El sensibilizador CA se preparó en concentraciones 1969.5, 984 y 492 $\mu\text{g ml}^{-1}$ tomando como referencia la concentración reportada por Htike *et al* [55]. A pesar de que la concentración inicial del ácido carminico fue 5mM, el autor reporta baja adsorción del pigmento en el semiconductor TiO_2 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ en 7.5 μm de espesor de película). Luego de que se probaron las concentraciones 1, 2 y 4 mM en la celda se determinó que la concentración de pigmento que mejor funcionó para sensibilizar la celda con CA fue 984 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Para el extracto PA se utilizó la misma relación de peso-volumen utilizada en lo reportado por Gomez *et al* para la extracción de pigmentos naturales del achiote [63]. La concentración obtenida del extracto con pigmento en hexano fue 3640 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Dos preparaciones del extracto más fueron probadas en la celda solar: 1820 y 910 $\mu\text{g ml}^{-1}$. La mejor respuesta fotovoltaica en la celda sensibilizada con PA fue usando la concentración 1820 $\mu\text{g ml}^{-1}$. La cantidad máxima de clorofila obtenida a partir de la proporción peso/volumen obtenida de la metodología de extracción fue 2.08 $\mu\text{g ml}^{-1}$. El extracto fue diluido para obtener dos concentraciones más de pigmento para sensibilizar y medir la celda. Las concentraciones obtenidas fueron 1.54 y 0.77 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Los parámetros fotoelectroquímicos más altos en la celda fueron los obtenidos con la concentración de sensibilizado de 1.54 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

4.2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS

El ácido carminico (CA) fue preparado a la concentración 984 $\mu\text{g ml}^{-1}$ en etanol para sensibilizar la celda y medir sus parámetros fotoelectroquímicos. Este cromóforo orgánico puede unirse fácilmente al semiconductor TiO_2 debido a sus grupos funcionales fenólico y carboxílico (Figura 7a) [59]. Debido a esta interacción y también a su combinación con las clorofilas que tienen una estructura de porfirina (Figura 7c), el ácido carminico tiene una transferencia directa de electrones que llegan al TiO_2 por la alineación del nivel energético LUMO [54].

Del proceso de extracción de pigmentos de la cáscara de papaya (PA) se obtuvo un líquido de color amarillo, el cual, de acuerdo a la literatura, es atribuido principalmente a la presencia de licopeno presente durante la etapa de cosecha de esta fruta aunque también se reporta la presencia de β -criptoxantina, β -caroteno, entre otros (Figura 7) [64]–[66].

Ya que en la naturaleza, durante la fotosíntesis, los carotenoides en conjunto con las clorofilas llevan a cabo funciones de captación de luz, funciones fotoprotectoras y funciones de reacciones de oxido-reducción, es de gran interés el desarrollo de celdas sensibilizadas con la combinación de estos pigmentos [52].

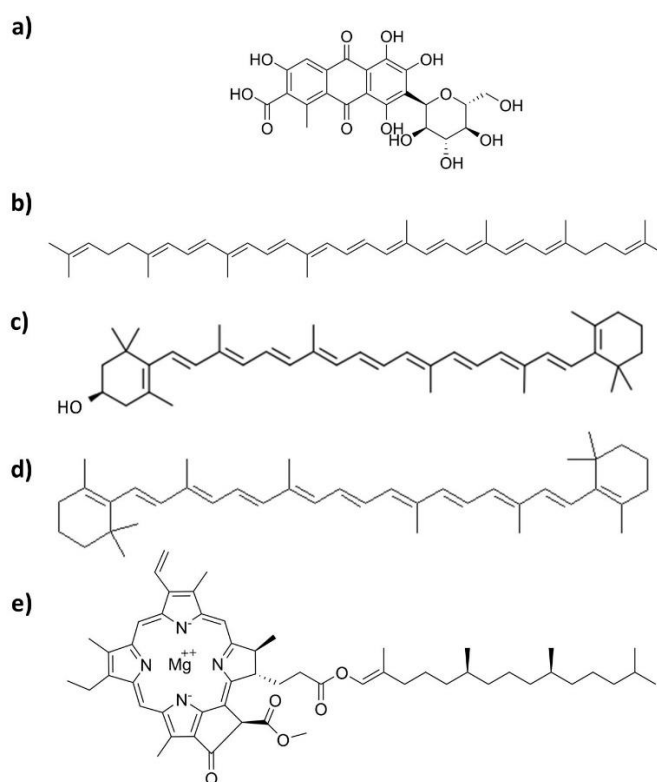


Figura 7. Estructuras químicas de a) ácido carminico, b) licopeno y c) β -criptoxantina, d) β -caroteno y e) clorofila a.

La Figura 8a muestra los espectros de absorción UV-Vis del ácido carminico puro (CA), el extracto de cáscara de papaya (PA) y el extracto de clorofila (Chl) disueltos en etanol, hexano y metanol, respectivamente. Los picos de máxima absorción observados para el ácido

carminico fueron a 317, 497 y 531 nm; y para el extracto de papaya fueron a 422, 446 y 471 nm. De acuerdo a Sangsoy *et al* [67], el espectro de absorción de PA puede atribuirse a la presencia de licopeno, β -criptoxantina, β -caroteno y otros carotenoides. Finalmente, los extractos de clorofila muestra dos picos de máxima absorción en la región del visible a 404 y 666 nm.

La Figura 8b muestra los espectros de absorción UV-Vis de la combinación de los pigmentos en solución. Las combinaciones de pigmentos medidas fueron: PA:Chl (1:1 v/v), CA:PA (1:1 v/v), CA:Chl (1:1 v/v) y CA:PA:Chl (1:1:1 v/v). Se puede observar que el espectro de absorción de CA:PA:Chl tiene mayor intensidad que el de PA:Chl y CA:Chl pero no el de CA:PA. A pesar de esto, la región de absorción de la combinación CA:PA:Chl mantiene altas intensidades en todo el rango desde 400 hasta 500nm aproximadamente. Además, se puede observar que los principales picos de cada extracto se mantienen presentes una vez que se han mezclado en solución (446, 474 y 666 nm). El ensanchamiento de banda se atribuye a la absorción conjunta del ácido carminico, carotenoides y la clorofila y beneficia la captación de energía solar. Esto también ayuda al incremento de la eficiencia de fotoconversión de la celda.

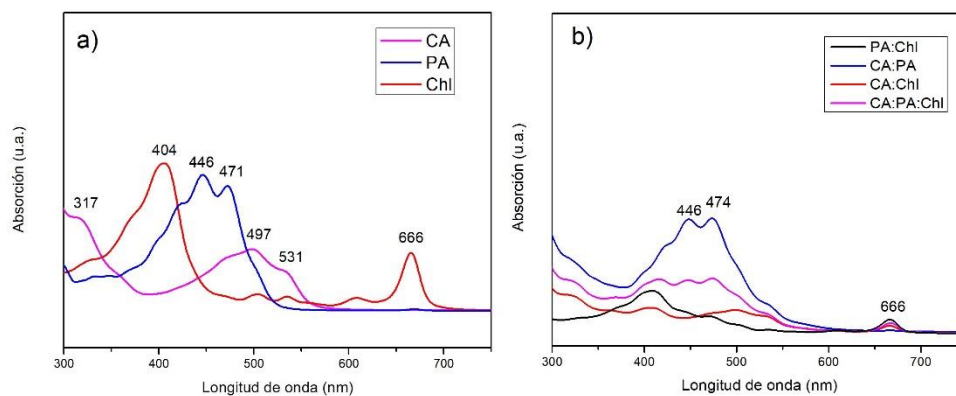


Figura 8. a) espectro de absorción UV-Vis de: ácido carminico (CA), extracto de cáscara de papaya (PA) y clorofila (Chl) y b) combinación de los pigmentos sensibilizadores en relación 1:1:1 v/v para CA:PA:Chl y 1:1 v/v para el resto de las combinaciones.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOELECTRODOS

La Figura 9 muestra la imagen SEM de la sección transversal de la celda representativa utilizada para las pruebas en esta tesis. Las dos capas de semiconductor TiO_2 depositadas por la técnica de impresión de pantalla se muestran claramente en la imagen. De derecha a izquierda se observa primeramente el vidrio FTO seguido de la capa activa y finalmente la capa dispersora de TiO_2 . El grosor de cada capa es de $6.17 \mu\text{m}$ y $7.86 \mu\text{m}$ para la capa activa y la dispersora respectivamente. Se estima que el tamaño de partícula del TiO_2 después de la calcinación es de 20 nm para la capa activa y de 200 nm para la capa dispersora.

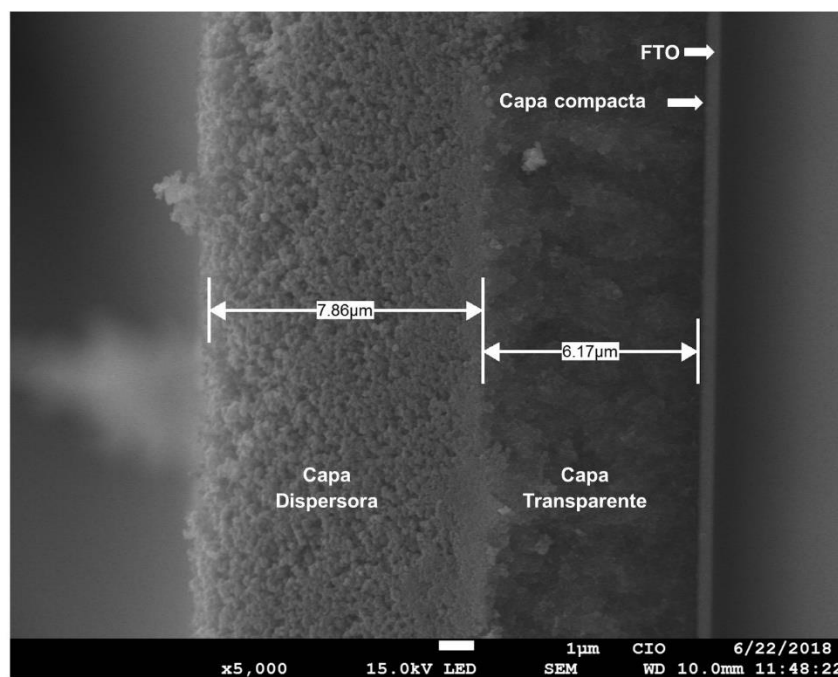


Figura 9. Imagen transversal SEM del fotoelectrodo. De derecha a izquierda se observa: vidrio FTO, capa compacta y dispersora de TiO_2 .

El análisis elemental de silicio, estaño, titanio y carbono de la celda sensibilizada con CA, Chl, PA y la celda sin sensibilizar (TiO_2) se llevó a cabo por mapeo EDS (Figura 10). También se analizaron las celdas sensibilizadas con la combinación PA:Chl, CA:PA, CA:Chl y

CA:PA:Chl. La distribución de extractos CA, PA y Chl y sus combinaciones pueden relacionarse con el análisis del carbón. La presencia de silicio en las celdas representa el soporte donde se montaron las muestras en el equipo. Luego del silicio, se observa el estaño el cual representa el sustrato de vidrio de la celda solar (FTO). En una gran parte de la celda se observa la presencia del titanio el cual corresponde a las tres capas de semiconductor TiO_2 . El mapeo correspondiente al elemento del carbono que se observa también en la Figura 10 indica la presencia de los pigmentos naturales depositados en la celda. En la celda sensibilizada, se puede apreciar una gran concentración de carbono depositado en la capa activa del semiconductor, lo cual indica una buena internalización de los pigmentos por la técnica de pipeteo.

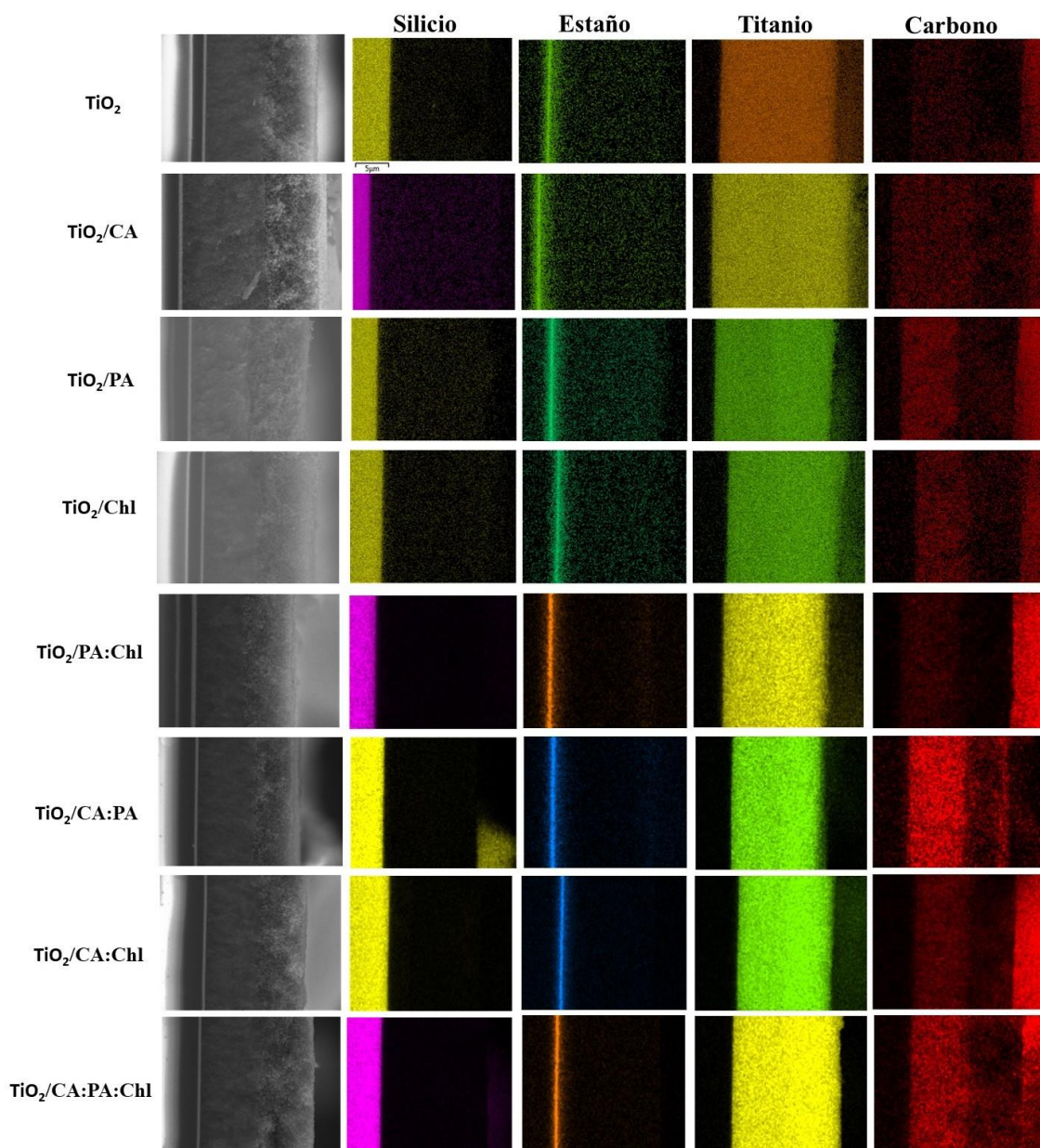


Figura 10. Análisis de elementos por mapeo de silicio, estaño, titanio y carbon en la celda TiO₂ sensibilizada con CA, PA y Chl, las combinaciones PA:Chl, CA:PA, CA:Chl y CA:PA:Chl así como el análisis de elementos de la celda sin tratar.

La Figura 11 muestra el espectro de absorción de CA, PA, Chl y la combinación de los pigmentos una vez depositados en los fotoelectrodos de TiO₂, así como el espectro de absorción de la celda sin sensibilizar (TiO₂). Los picos de absorción en las celdas

sensibilizadas se atribuyen a la presencia de las moléculas de los pigmentos naturales en el fotoelectrodo (Figura 11a). Aunque los picos de absorción de CA, PA y Chl en la Figura 11a no están bien definidos, las curvas de absorción son similares a las de los pigmentos en solución en la Figura 8a.

En la celda sensibilizada con la combinación PA:Chl se puede observar que el espectro de absorción va desde los 400 a 500 nm aproximadamente, y un pico característicos de la clorofila se puede observar a 671nm.

Además, en la Figura 11b se puede observar que la combinación de CA:PA:Chl, ensancha el espectro de absorción de la celda sensibilizada. La curva de absorción va desde los 400 a 600 nm aproximadamente e incluye la absorción de clorofilas cerca de los 700nm. Este ensanchamiento y corrimiento de banda de absorción hacia el rojo puede ser atribuido al resultado de la interacción de CA con TiO₂ en la cual un par de electrones de CA libre es responsable de la transferencia de carga [56].

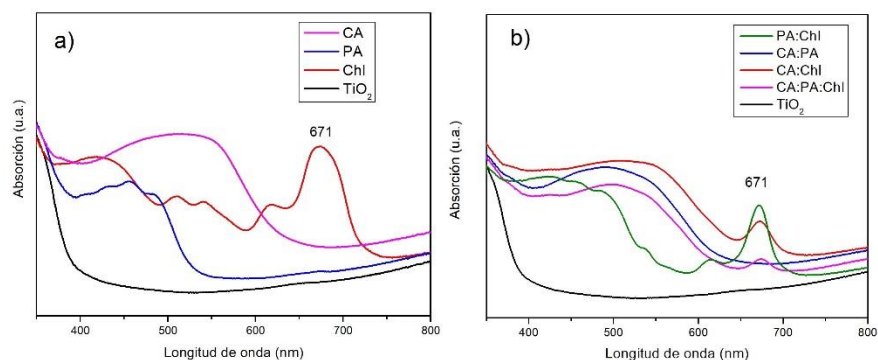


Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis de una celda de titanio sin sensibilizar comparada con a) CA, PA y Chl y b) celdas co-sensibilizadas: 1:1:1 v/v con CA:PA:Chl y 1:1 v/v para el resto de combinaciones.

4.4 PARÁMETROS FOTOELECTROQUÍMICOS

La Figura 12 muestra las curvas J-V de la celda sin sensibilizar (TiO₂) y las celdas sensibilizadas con CA, PA, Chl y sus combinaciones PA:Chl, CA:PA, CA:Chl y CA:PA:Chl. Los valores calculados para los parámetros fotoelectroquímicos se presentan en la Tabla 2.

La celda sin sensibilizar alcanza valores de 0.037 mA cm^{-2} de J_{sc} , 0.33 V de V_{oc} , 48% de FF y 0.006% eficiencia de fotoconversión (η).

Se puede observar un aporte benéfico en el proceso de generación al utilizar Chl como sensibilizador debido a que la eficiencia aumenta 10 veces ($\eta=0.064\%$) como consecuencia del incremento en todos los parámetros fotoelectroquímicos ($J_{sc} = 0.185 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.502 \text{ V}$ y $FF = 69\%$). Por otro lado, al utilizar PA como sensibilizador se obtiene una mayor eficiencia (0.093%) debido a un ligero incremento en J_{sc} y V_{oc} (0.232 mA cm^{-2} , y 0.558 V respectivamente). Finalmente, cuando se utiliza CA para sensibilizar la celda se observa un gran incremento en la densidad de corriente ($J_{sc} = 0.747 \text{ mA cm}^{-2}$), una considerable reducción en el voltaje ($V_{oc} = 0.461 \text{ V}$) y un menor porcentaje de factor de llenado ($FF= 66\%$). Sin embargo, la eficiencia de fotoconversión fue mayor que las muestras de Chl y PA, obteniendo un valor de 0.228% . Este porcentaje también es mayor en un 0.10% que el reportado por otros autores que han utilizado este pigmento como sensibilizador en celdas medidas con un área activa de 4 cm^2 [23].

J_{sc} es proporcional a la eficiencia cuántica externa (QE por sus siglas en inglés) lo cual relaciona el proceso de fotogeneración y la eficiencia cuántica interna (IQE por sus siglas en inglés). De la misma manera, el proceso de fotogeneración así como los procesos de recombinación y el alineamiento de las bandas energéticas de los componentes de la celda determinan el V_{oc} [68]. Por lo tanto, se puede proponer que CA presenta una mayor fotogeneración que PA y PA mayor que Chl. También se puede intuir por los valores de V_{oc} obtenidos que la celda sensibilizada con CA tiene un alineamiento de bandas diferente que las demás muestras o una mayor tasa de recombinación.

El uso de PA:Chl presenta un ligero incremento tanto en J_{sc} como en V_{oc} comparado con la muestra sensibilizada con PA, resultando en una mayor eficiencia de fotoconversión ($\eta = 0.134\%$). Esto sugiere que la mezcla de ambos pigmentos PA y Chl favorece el proceso de fotogeneración.

Sin embargo, al mezclar CA con Chl, la densidad de corriente J_{sc} se reduce significativamente obteniendo 0.612 mA cm^{-2} . Esto indica que Chl reduce la capacidad de CA de fotogeneración o reduce la IQE. Con todo esto, la eficiencia se ve afectada resultando en 0.192% . Por otro lado, cuando CA se mezcla con PA, la densidad de corriente J_{sc} es mayor que las muestras

sensibilizadas solamente con CA (0.954 mA cm^{-2}) y el V_{oc} resulta en 0.493 V . Esto indica que la mezcla de CA:PA incrementa la fotogeneración o la IQE y las propiedades electrónicas (niveles de energía y/o proceso de recombinación). Finalmente, cuando la clorofila se mezcla con CA:PA, es decir CA:PA:Chl (Figura 13), se obtiene un incremento en la corriente ($J_{sc} = 1.073 \text{ mA cm}^{-2}$), una disminución en el V_{oc} (0.474 V) y un ligero incremento en FF (71%) dando como resultado la mayor eficiencia obtenida en este trabajo de tesis (0.361%). Por lo tanto, se atribuye una mejora en la fotogeneración o de IQE, así como un deterioro en las propiedades electrónicas a la adición de Chl a la mezcla de pigmentos.

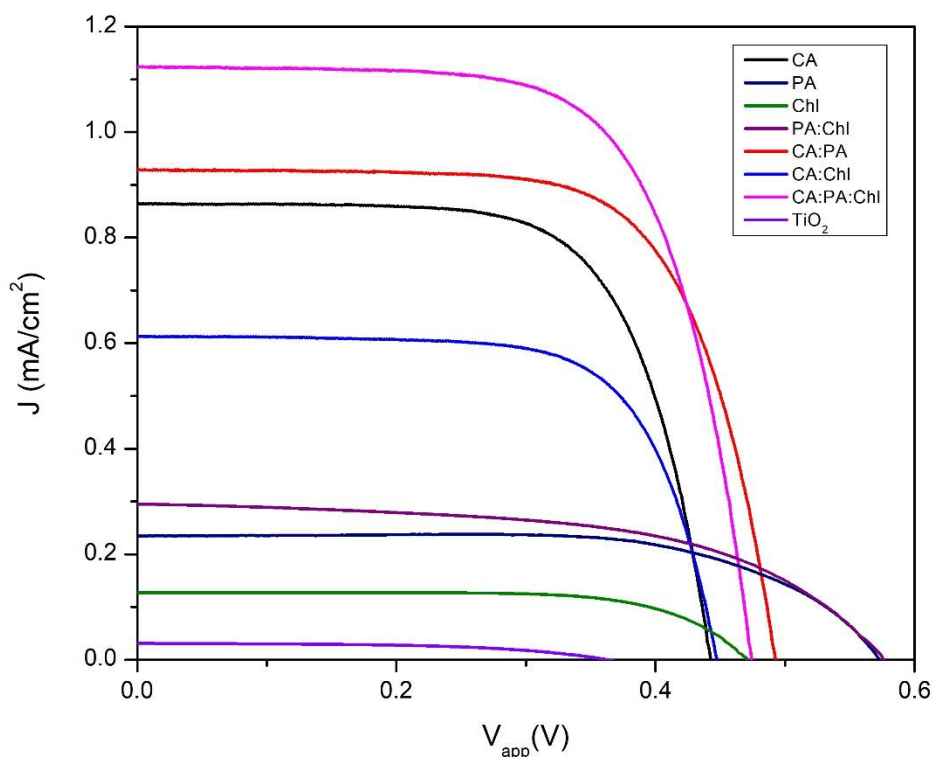


Figura 12. Curva J-V de las celdas de TiO_2 sensibilizadas con ácido carminico (CA), Clorofila (Chl), extracto de cáscara de papaya (PA) y sus combinaciones en comparación con la celda sin sensibilizar (TiO_2).

Tabla 2. Parámetros fotoelectroquímicos de las celdas de TiO_2 sensibilizadas con pigmentos y sin sensibilizar (TiO_2).

| Pigmento | J_{sc} (mA cm^{-2}) | V_{oc} (V) | FF (%) | η (%) |
|----------------|-------------------------------------|--------------|--------|------------|
| TiO_2 | 0.037 | 0.33 | 48 | 0.006 |
| CA | 0.747 | 0.461 | 66.3 | 0.228 |
| PA | 0.232 | 0.558 | 69.5 | 0.093 |
| Chl | 0.185 | 0.502 | 69.3 | 0.064 |
| PA:Chl | 0.33 | 0.587 | 69 | 0.134 |
| CA:PA | 0.954 | 0.493 | 67.3 | 0.316 |
| CA:Chl | 0.612 | 0.446 | 70 | 0.192 |
| CA:PA:Chl | 1.073 | 0.474 | 71 | 0.361 |



Figura 13. Celda de Titania sensibilizada con CA:PA:Chl.

4.5 EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE CORRIENTE POR FOTÓN INCIDENTE (IPCE)

La eficiencia cuántica externa (QE) se refiere a eficiencias cuánticas de la celda solar a longitudes de onda de excitación dadas (λ). La QE mide la corriente en la celda generada por fotón incidente y utiliza condiciones de circuito abierto, en función de la longitud de onda λ [2]. Para tener un mejor entendimiento de las variaciones de QE de las muestras medidas, se llevó a cabo la medición del IPCE.

Las eficiencias cuánticas de las diferentes muestras medidas en función de λ se observan en la Figura 14a. La Figura 14b muestra la fotocorriente esperada a la potencia de 1 sol calculada a partir de la QE. Se puede observar que las fotocorrientes calculadas a partir de la QE difieren ligeramente de las obtenidas a partir de las mediciones de la curva J-V. Esta diferencia puede atribuirse a la respuesta no lineal de los pigmentos orgánicos a la potencia incidente [3] tomando en cuenta que el IPCE es una medición de baja potencia. Sin embargo, la tendencia de ambas J-V e IPCE en cuanto a fotocorriente son las mismas, por lo que las mediciones IPCE podrían utilizarse como un indicador cualitativo.

Al analizar las celdas sensibilizadas con un solo pigmento se puede observar que la celda con Chl presenta muy baja QE en todo el rango de longitud de onda (λ). Esta muestra presenta un valor significativo de 2% de QE en $\lambda < 400$ nm el cual puede atribuirse a la matriz con el TiO₂.

Cuando PA es utilizado como sensibilizador, se alcanza una QE del 8% a $\lambda = 350$ nm y muestra un pico a 475 nm el cual corresponde con la absorción máxima en este tipo de muestras, sin embargo, rápidamente disminuye hasta 0 a $\lambda = 600$ nm. Luego, el análisis de la absorción y los datos de IPCE indican que la fotogeneración de PA de los 400 a 550 nm, de manera similar a Chl, tiene problemas con la eficiencia de recolección.

Por otro lado, cuando CA es utilizado para sensibilizar las celdas, se puede observar un importante cambio en la forma del espectro QE obtenido. La máxima QE obtenida con esta muestra es de 9% a 350 nm, porcentaje que disminuye a 4% en 500 nm, forma una meseta que se extiende hasta los 600 nm y finalmente llega a 0 en 700 nm. Esta forma coincide con el espectro de absorción del pigmento.

Cuando Chl es combinada con CA se observa que además de que la QE no corresponde con ninguna señal característica de absorción de Chl, ésta disminuye significativamente con respecto de las muestras sensibilizadas solo con CA. Esto indica que la adición de Chl reduce J_{sc} al reducir la cantidad de luz absorbida por CA o debido a la reducción de IQE. Por otro lado, cuando PA está en combinación con CA, se presenta una pequeña disminución en la región de 350 a 480 nm, pero también un importante aumento de QE de CA en la región de 480 a 650 nm. Ya que PA absorbe luz a $\lambda < 500$ nm, la disminución en la región de 350 a 480 nm puede deberse a un proceso definitivo de absorción entre PA y CA, donde no es tan eficiente la recolección de los portadores de carga fotogenerados por PA. En cambio, el aumento de QE a $\lambda > 500$ nm indica que PA ayuda al incremento de la eficiencia cuántica interna (IQE) de los portadores de carga fotogenerados por CA.

Finalmente, con la celda sensibilizada con la combinación de los tres pigmentos, CA:PA:Chl, se obtiene un incremento general de QE. Así, utilizando esta configuración, Chl ayuda a incrementar la IQE de los portadores de carga de CA.

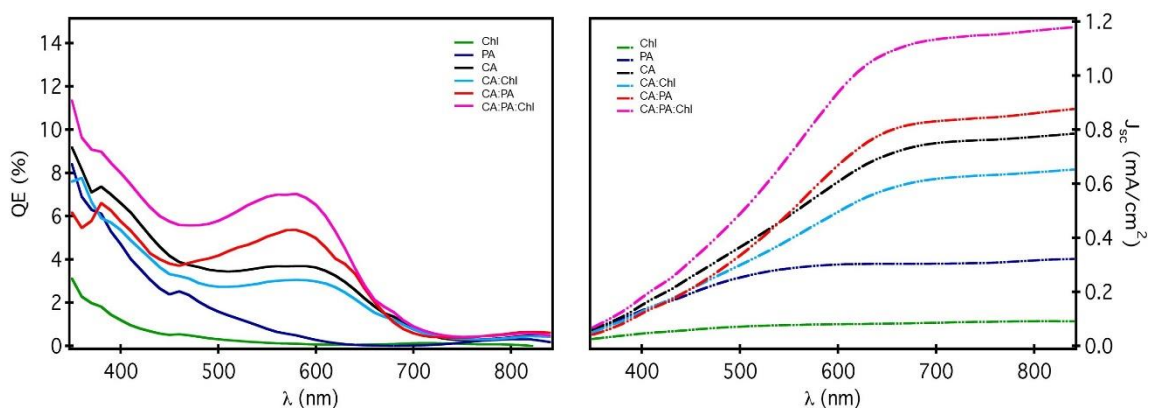


Figura 14. IPCE de las celdas de TiO_2 sensibilizadas con ácido carminico (CA), extracto de cáscara de papaya (PA), clorofila (Chl) y sus combinaciones.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

En secciones anteriores se ha descrito que el uso de los pigmentos combinados como sensibilizadores implica variaciones tanto en V_{oc} como IQE. Las variaciones de V_{oc} puede deberse principalmente a tres procesos físicos: (1) si hay un aumento en la fotogeneración, habrá un aumento en V_{oc} ; (2) un incremento de recombinación resulta en una disminución de V_{oc} ; y (3) la banda de valencia o la banda de conducción del TiO_2 puede ser modificada con respecto a su alineamiento con el potencial redox del electrolito debido a la adición del colorante, lo cual implica una reducción o aumento en el V_{oc} . Mientras tanto, los cambios en el IQE proporcionales a la longitud de difusión (L_n , la distancia que los portadores de carga fotogenerados podrían viajar antes de la recombinación) están relacionados con la recombinación y las resistencias de transporte. Para comprender mejor el proceso de transporte y recombinación, se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés).

Para la correcta interpretación de las mediciones de impedancia se requiere un circuito equivalente para ajustar los datos de impedancia. Ya que los elementos del circuito están correlacionados con los mecanismos físicos del dispositivo, es posible evaluar el proceso interno en las células [60], [69]–[71]. La Figura 15 muestra el circuito equivalente desarrollado que correspondiente a las celdas sensibilizadas [72]–[74].

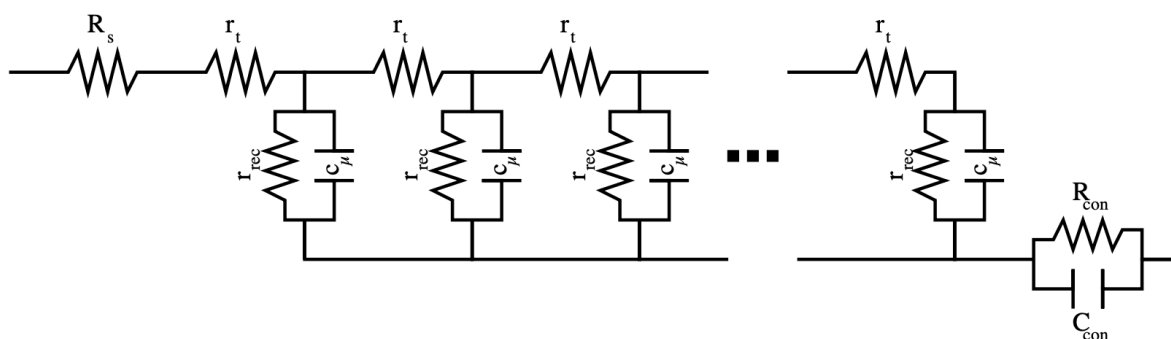


Figura 15. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia.

En la Figura 15 la resistencia en serie R_s se refiere a la resistencia del sustrato FTO y los cables utilizados para medir los parámetros de la celda. La resistencia y capacitancia asociada

a la transferencia de carga en el contraelectrodo son R_{con} y C_{on} respectivamente. La resistencia al transporte R_t ($=r_t/L$) está relacionado con el transporte que ocurren en el compuesto TiO_2 /pigmento el cual incluye el transporte por dentro y entre las partículas nanoestructuradas. R_{rec} ($=r_{rec}/L$) y C_μ ($=c_\mu L$) son la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia respectivamente. Estos últimos tres elementos mencionados se indican en letras minúsculas en la Figura 15 debido a que son elementos por unidad de longitud para una película de espesor L .

Todos los valores de circuito ajustaron las curvas experimentales con un error relativo aproximado del 10%. Todos los valores ajustados se reportaron *versus* la diferencia de el voltaje aplicado menos la caída de tensión debida al FTO y las resistencias de los cables ($V_{series} = |R_s \times J|$). Entonces se define un nuevo voltaje como $V_f = V_{app} - V_{series}$.

La Figura 16 muestra C_μ , R_{rec} , Tiempo de vida ($\tau = C_\mu \times R_{rec}$) y R_t con respecto a V_f de las muestras sensibilizadas con Chl, PA y CA. En la Figura 16a se puede observar claramente una curva entre los 0 y 0.200 V y otra a partir de los 0.200 V. Este comportamiento indica que con la EIS se están midiendo dos procesos físicos diferentes en la celda. La primera pendiente corresponde a la capacitancia electroquímica del compuesto TiO_2 /pigmento (C_μ) [69]. C_μ es proporcional a la densidad de estados (DOS por sus siglas en ingles) en la banda prohibida, la cual aumenta exponencialmente cuando se aproxima a la banda de conducción. Es decir, cuanto mayor sea C_μ , mayor es la proximidad de la banda de conducción al potencial redox. En la Figura 16a se puede observar que la C_μ de CA y Chl son similares, lo cual indica que la posición de la banda de conducción del TiO_2 de ambas muestras es muy cercana. Por otro lado, la C_μ de PA es mucho mayor indicando que la banda de conducción de PA se encuentra desplazada hacia abajo 0.070 V y por lo tanto es más cercano al valor redox del electrolito.

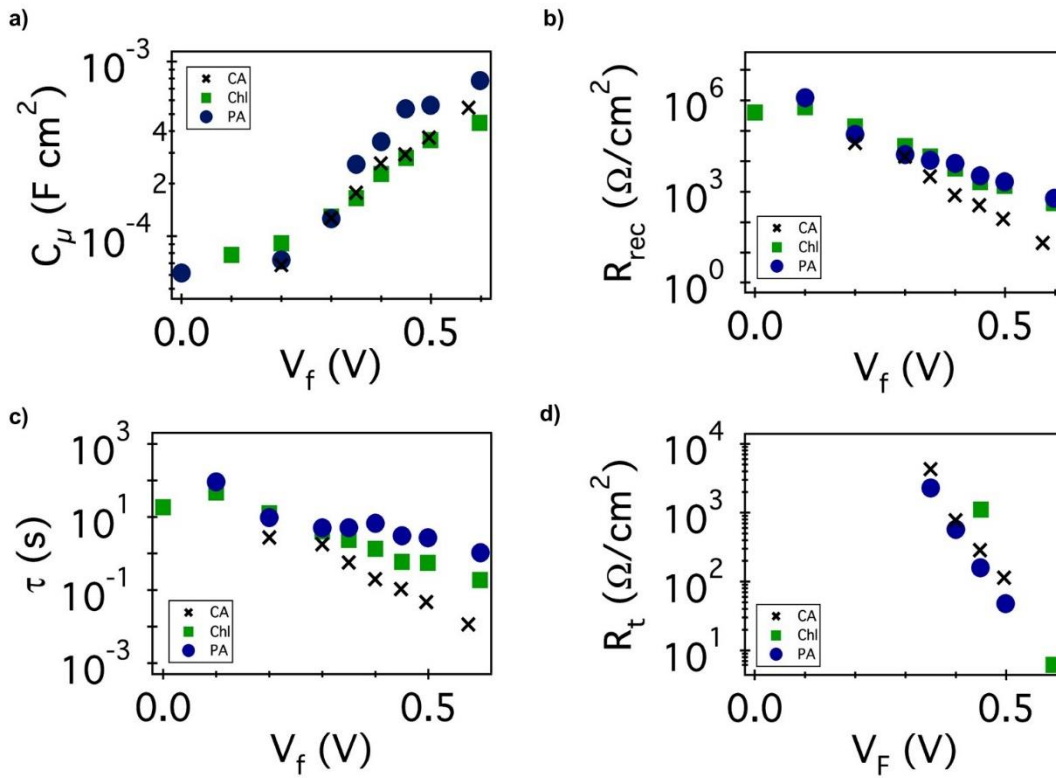


Figura 16. a) capacitancia electroquímica (C_μ), b) resistencia a la recombinación (R_{rec}), c) tiempo de vida (τ) y d) resistencia al transporte (R_t) obtenidos de las muestras sensibilizadas con CA, PA y Chl.

La Figura 16b muestra la resistencia a la recombinación (R_{rec} vs V_f). Como se puede observar en la gráfica, las celdas sensibilizadas con PA y Chl tienen casi el mismo valor de R_{rec} siendo un poco mayor el de la celda de PA. Por el contrario, la celda sensibilizada con CA tiene un valor mucho menor de R_{rec} .

En la Figura 16c se observan los tiempos de vida efectivos ($\tau = R_{rec} * C_\mu$) que indican el tiempo que tardan los electrones en recombinarse de la banda de conducción a la banda de valencia [75]. En la celda con PA y Chl estos tiempos son 0.5 y 2 segundos respectivamente a 0.500 V mientras que en el caso de CA este tiempo es menor a 0.05 segundos. Esto demuestra que tanto PA como Chl tienen una gran capacidad de acumular carga luego de la recombinación. R_{rec} está directamente relacionada con la posición del nivel quasi Fermi del electrón por lo tanto, ya que un R_{rec} alto significa un V_{oc} más alto, los resultados de las Figuras

16a y 16b implican que las muestras de Chl y PA tienen una tasa de recombinación considerablemente menor que CA, lo que resulta en un V_{oc} más alto, y que PA tiene un R_{rec} más alto que Chl; sin embargo, se compensa con el cambio de banda, lo que produce casi la misma resistencia efectiva y el mismo V_{oc} esperado que la eficiencia QE sea similar. Además, el QE en las muestras de Chl es más bajo que en PA y el V_{oc} de Chl también es más bajo que en PA.

En la Figura 16d se puede observar el último parámetro R_t que indica la facilidad que tienen los electrones para moverse dentro del compuesto TiO_2 /pigmento y se relacionará con el FF [76]. R_t es similar para las tres muestras, siendo más baja para PA y la más alta para Chl. Dado que R_t es comparable con R_{rec} la Figura 16d muestra que los electrones tardan el mismo tiempo en pasar a través del TiO_2 que en recombinarse, lo que se traduce en pérdidas significativas de electrones en las tres muestras.

Los valores de C_μ , R_{rec} , τ y R_t obtenidos para las muestras sensibilizadas con la mezcla de los colorantes como sensibilizadores se muestran en la Figura 17. Al analizar el C_μ en las muestras sensibilizadas con los colorantes mezclados (Figura 17a), se observa que la capacitancia en la región de 0.400 a 0.600 V para las muestras con CA: PA y CA: Chl es muy similar a la capacitancia de la muestra sensibilizada solamente con CA.

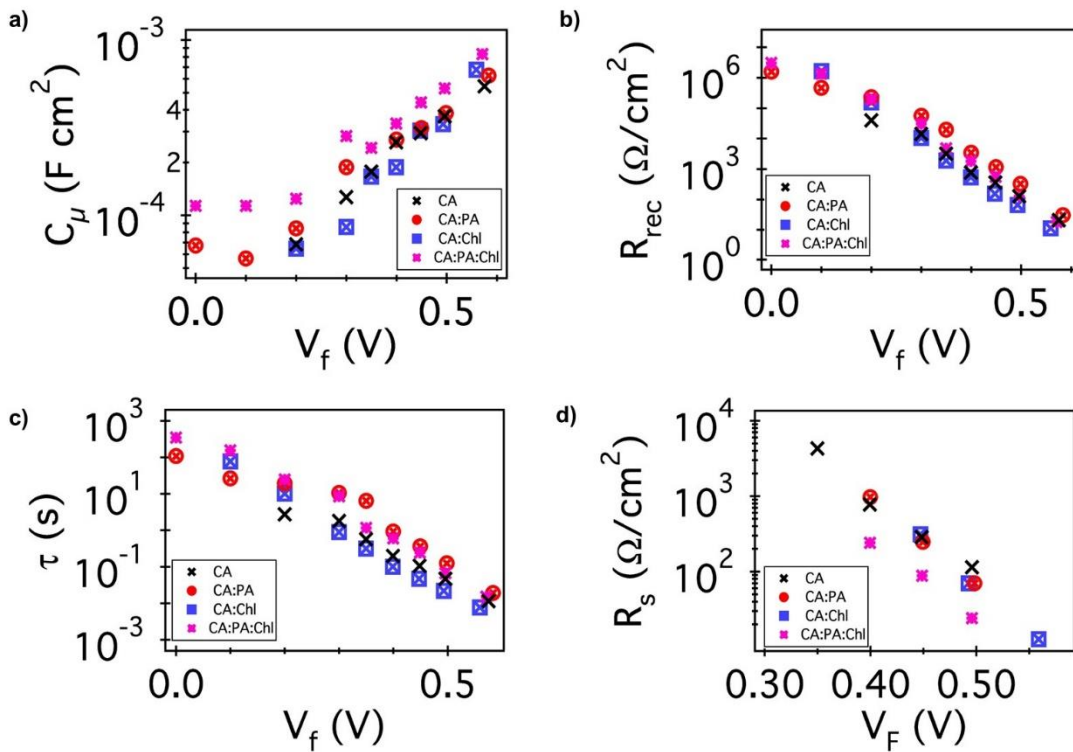


Figura 17. a) capacitancia electroquímica (C_{μ}), b) resistencia a la recombinación (R_{rec}), c) tiempo de vida (τ) y d) resistencia al transporte (R_t) obtenidos de las muestras sensibilizadas con la combinación de pigmentos CA:PA, CA:Chl y CA:PA:Chl así como los valores obtenidos para CA.

Se puede observar que cuando se agrega Chl o PA a las muestras sensibilizadas con CA la posición de la banda de conducción de TiO_2 permanece prácticamente igual que con el ácido carmínico solo. Esto puede explicarse al ver que el C_{μ} de la muestra con la mezcla de los tres colorantes (CA: PA: Chl) se ejecuta en paralelo aproximadamente 0.070 V por debajo. Por lo tanto, podemos atribuir que la distribución de energía del ácido carmínico es dominante. Sin embargo, cuando se utiliza una combinación de los tres sensibilizadores, la banda se desplaza 0.070 V más cerca del potencial redox del electrólito.

La adición de Chl a las muestras de CA causa una reducción en el R_{rec} (Figura 17b) que resulta en la reducción de V_{oc} (Figura 12 y Tabla 1). Por lo tanto, la adición de PA a las muestras de CA da como resultado un aumento de R_{rec} , que también aumenta el V_{oc} . Finalmente, cuando los tres sensibilizadores se usan juntos, se obtiene un R_{rec} similar al R_{rec}

de la celda sensibilizada solo con CA. Además, el J_{sc} para esta celda con tres sensibilizadores es considerablemente más alto en comparación con las otras configuraciones debido a que tiene mayor QE. Gracias a esto, se acumularán más portadores de carga en la banda de conducción de TiO_2 y, por lo tanto, se favorece el V_{oc} .

En la Figura 17c se puede observar que el tiempo de vida τ se reduce para la mezcla CA:Chl. Sin embargo, cuando se usan los tres pigmentos, el proceso de recombinación se incrementa en comparación con el CA: PA, quedando τ ligeramente más alto que los que se obtienen con la celda sensibilizada solo con CA. La Figura 17d muestra que todas las muestras, excepto CA: PA: Chl, tienen la misma resistencia al transporte, lo que indica que las propiedades de transporte de CA son dominantes. Esto se puede explicar más detalladamente analizando los datos en una condición de banda equivalente (Figura 18).

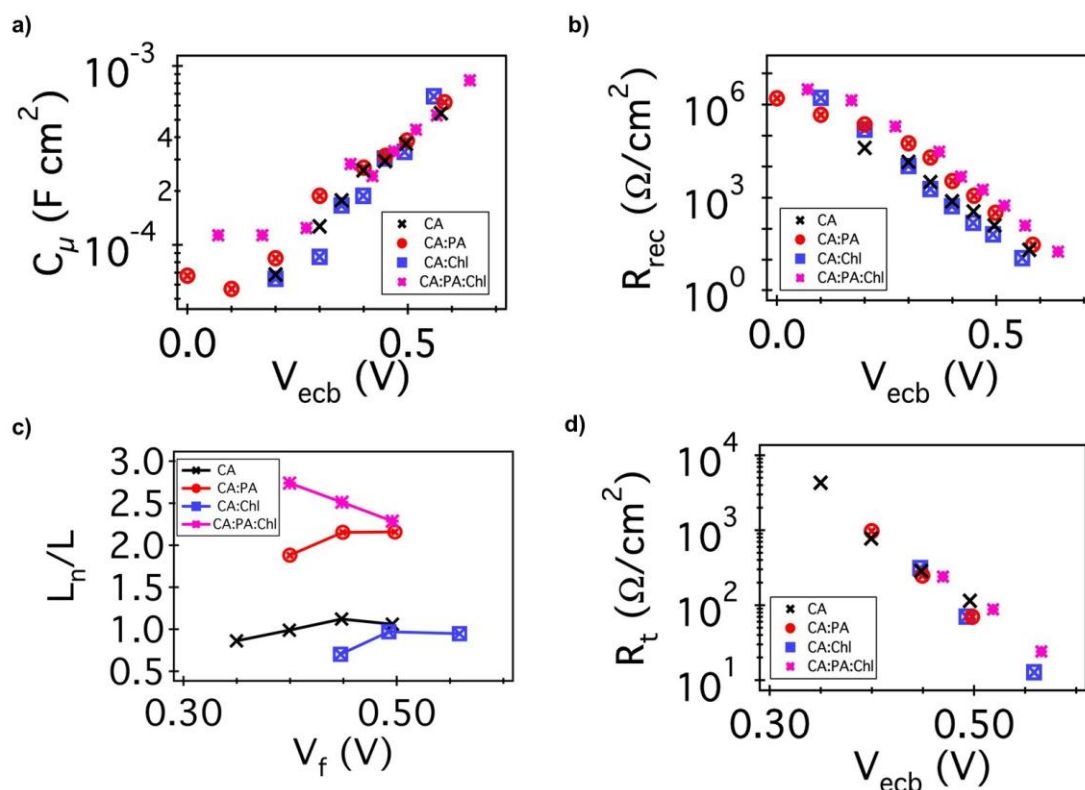


Figura 18. a) Capacitancia electroquímica (C_{μ}), b) Resistencia a la recombinación (R_{rec}), c) Longitud de difusión (L_n) evaluada en V_f y d) Resistencia al transporte (R_t) obtenida para las muestras sensibilizadas con dos o más colorantes evaluados en condición de banda equivalente.

En V_f , R_{rec} y R_t están influenciados por la posición de la banda de conducción de TiO_2 , que arroja valores efectivos en lugar de propiedades de recombinación pura o de transporte. Por ello es conveniente evaluar estas resistencias ya que todas las muestras tienen la misma posición de banda de conducción en una convención de banda de conducción equivalente (ecb). Para lograr este análisis, el voltaje graficado se redefine como $V_{ecb} = V_f + \Delta V$.

Donde, ΔV es el cambio de banda de conducción y se calcula superponiendo las curvas C_μ como se muestra en la Figura 18a. Contrariamente a lo observado en la convención V_f , R_{rec} es la más alta para la muestra CA:PA:Chl en la convención ecb (Figura 18b), lo que indica que es la muestra con menos recombinación. Las diferencias obtenidas para el R_{rec} de la muestra CA:PA:Chl en las Figuras 17 y 18 indican que al agregar Chl y PA a las muestras de CA el nivel de Fermi y el V_{oc} aumentan debido al incremento considerable de R_{rec} . Sin embargo, al mismo tiempo resulta en un desplazamiento de la banda de conducción hacia voltajes más bajos. Dando como resultado una desafortunada compensación del efecto anterior, dejando el nivel de Fermi en aproximadamente la misma posición que la muestra de CA.

Mientras tanto, la gráfica de R_t vs V_{ecb} muestra claramente que todas las muestras co-sensibilizadas tienen la resistencia de transporte de CA. También se muestra que la reducción observada en la Figura 17d fue solo el efecto del movimiento de las bandas. Finalmente, en la Figura 18c se muestra la longitud de difusión (L_n) de CA, CA:Chl, CA:PA y CA:PA:Chl calculados a partir de la resistencia de recombinación y transporte mediante la ecuación: [73],

$$\frac{L_n}{L} = \sqrt{\frac{R_{Rec}}{R_t}}$$

donde L es el espesor real de la muestra.

Las celdas sensibilizadas con CA tienen una relación L_n/L de aproximadamente 1. Esto indica que los portadores de carga fotogenerados en una orilla de la película de TiO_2 tienen la distancia necesaria para llegar a la otra orilla, pero la probabilidad de que haya recombinación en este trayecto es relativamente alta. Es por esto que tanto IQE como J_{sc} son limitadas [77]. La reducción de J_{sc} que se observa se debe a la reducción de L_n/L cuando se mezcla CA y Chl. El cambio en L_n se puede atribuir a la reducción en R_{rec} .

Los procesos de recombinación aumentan cuando Chl se mezcla con CA, lo cual provoca una reducción del IQE. Por otro lado, cuando se mezcla PA con CA, el L_n incrementa casi el doble de L , lo que indica un aumento significativo del IQE.

Finalmente, cuando se utilizan 3 sensibilizadores, se consigue un aumento en J_{sc} debido a que el marcador de posición L_n aumenta aproximadamente 2.5 veces L lo cual también produce un pequeño aumento en el IQE.

Capítulo V

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

Se lograron obtener los extractos de la cáscara de papaya (PA) y las clorofilas de la microalga *Scenedesmus obliquus* (Chl). Tanto el extracto de cáscara de papaya como el extracto de clorofila obtenido de la microalga *Scenedesmus obliquus* se probaron por primera vez como sensibilizadores en celdas solares de Titania. Además, se analizó el estándar del pigmento ácido carminico (CA) como sensibilizador en este tipo de celdas.

Al analizar estos compuestos y el estándar por medio de la técnica de espectrofotometría UV-Vis se pudieron observar los picos máximos de absorción que presentan los tres componentes, es decir, 422, 446 y 471 nm para el PA; 317, 497 y 531 nm para el CA y 404 y 666 nm para la Chl.

También se logró desarrollar cada elemento de la celda solar: (1) los fotoelectrodos con tres capas de semiconductor TiO₂, (2) el contraelectrodo de platino y (3) el electrolito con un par redox I⁻/I₃⁻ para ensamblar la celda. Las capas transparentes y dispersoras de las celdas se depositaron en el FTO con un grosor de 6.17 y 7.86 μm respectivamente. Esta configuración del fotoelectrodo aseguró la dispersión de la luz, así como una mejor absorción de las moléculas de los pigmentos naturales sensibilizadores, lo cual también fue corroborado por el análisis de elementos EDS realizado para cada celda sensibilizada.

Los pigmentos fueron probados exitosamente de manera individual y posteriormente la combinación entre ellos para determinar los parámetros fotoelectroquímicos de todas las celdas sensibilizadas, dando como resultado respuestas favorables de corriente por fotogeneración. A partir de estos datos, se pudo obtener las curvas J-V de las celdas y determinar los parámetros fotoelectroquímicos. A partir de estos datos se pudieron calcular las eficiencias de fotoconversión de 0.228, 0.093 y 0.064% correspondientes al ácido carminico, al extracto de cáscara de papaya y las clorofilas de la microalga *Scenedesmus obliquus* respectivamente. Sin embargo, la máxima eficiencia de conversión de energía alcanzada fue para la celda sensibilizada con la combinación de los tres pigmentos CA:PA:Chl (0.36%).

Adicionalmente se puede concluir que, como complemento del estudio realizado de absorción de los pigmentos, los resultados de los espectros IPCE de las celdas determinaron los diferentes procesos de fotogeneración. La celda sensibilizada con CA presenta buena fotogeneración, aunque, por otro lado, con las pruebas de impedancia (EIS) se determinó que

presenta problemas de recombinación. Las celdas sensibilizadas con PA y Chl presentan poca fotogeneración, pero altas resistencias de recombinación (R_{rec}). Cuando se mezcla PA con CA, CA:PA, aumenta R_{rec} de CA, lo que da como resultado un aumento de V_{oc} , también J_{sc} aumenta debido a un incremento en IQE y como consecuencia se aprecia un aumento en la eficiencia de fotoconversión en esta muestra. Los procesos físicos más interesantes se obtuvieron cuando se mezclaron los tres pigmentos, CA:PA;Chl. Como resultado se obtuvo un aumento en la resistencia de recombinación R_{rec} más considerable que el obtenido con la mezcla de CA:PA, lo que resulta nuevamente en un incremento del IQE y, por lo tanto, de J_{sc} . Sin embargo, el V_{oc} obtenido es más pequeño debido a una reorganización en los niveles de energía que se produce cuando se mezclan los tres sensibilizadores.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. Adedokun, Y. K. Sanusi, and A. O. Awodugba, “Solvent Dependent Natural Dye Extraction and its Sensitization Effect for Dye Sensitized Solar Cells,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 174, no. April, pp. 497–507, 2018.
- [2] G. Calogero, A. Bartolotta, D. Marco, D. Carlo, and F. Bonaccorso, “Vegetable-based dye-sensitized solar cells,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 3244–3294, 2015.
- [3] M. A. M. Al-alwani, A. Bakar, N. A. Ludin, A. Amir, H. Kadhum, and K. Sopian, “Dye-sensitized solar cells : Development , structure , operation principles , electron kinetics , characterisation , synthesis materials and natural photosensitisers,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, pp. 183–213, 2016.
- [4] A. Yassin, F. Yebesi, and R. Tingle, “Occupational Exposure to Crystalline Silica Dust in the United States , 1988 – 2003,” vol. 113, no. 3, pp. 255–260, 2004.
- [5] N. A. Ludin *et al.*, “Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 386–396, 2014.
- [6] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, Oct. 2003.
- [7] H. Hug, M. Bader, P. Mair, and T. Glatzel, “Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells,” *Appl. Energy*, vol. 115, pp. 216–225, Feb. 2014.
- [8] N. T. R. N. Kumara, A. Lim, C. Ming, and M. Iskandar, “Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells : A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, pp. 301–317, 2017.
- [9] M. R. Narayan, “Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 208–215, 2012.
- [10] S. Ito *et al.*, “High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye,” *Chem. Commun.*, vol. 44, pp. 5194–5196, 2008.
- [11] C. Zafer, B. Gultekin, C. Ozsoy, C. Tozlu, A. B, and S. Icli, “Carbazole-based organic dye sensitizers for efficient molecular photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 4, pp. 655–661, 2010.
- [12] Y. Huang *et al.*, “Highly efficient ruthenium complexes with acetyl electron-acceptor unit for dye sensitized solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 396, pp. 559–565, 2018.
- [13] X.-F. Wang, Y. Koyoma, H. Nagae, Y. Yamano, M. Ito, and Y. Wada, “Photocurrents of solar cells sensitized by aggregate-forming polyenes: Enhancement due to suppression of singlet-triplet annihilation by lowering of dye concentration of light intensity,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 420, pp. 309–315, 2006.
- [14] N. Roslan, M. E. Ya’acob, M. A. M. Radzi, Y. Hashimoto, D. Jamaludin, and G. Chen, “Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading : New insights for solar radiation manipulation,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 92, no. December 2017, pp. 171–186, 2018.
- [15] Q. Fu, C. Zhao, S. Yang, and J. Wu, “The photoelectric performance of dye-sensitized solar cells fabricated by assembling pigment – protein complexes of purple bacteria on nanocrystalline photoelectrode,” *Mater. Lett.*, vol. 129, pp. 195–197, 2014.
- [16] A. Orona-Navar, I. Aguilar-hernández, A. Cerdán-pasarán, and T. López-luke, “Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* as a natural photosensitizer for dye-sensitized solar cell,” *Algal Res.*, vol. 26, pp. 15–24, 2017.

- [17] J. Wook, T. Young, H. Seok, S. Han, S. Lee, and K. Hee, "Influence of polar solvents on photovoltaic performance of Monascus red dye-sensitized solar cell," *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 126, pp. 76–80, 2014.
- [18] A. Rapsomanikis, D. Sygkridou, E. Voutsinas, and E. Stathatos, "Transparent quasi-solid state dye-sensitized solar cells sensitized with naturally derived pigment extracted from red seaweed," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 6, pp. 651–657, 2016.
- [19] Z. Nurachman *et al.*, "Tropical marine *Chlorella* sp. PP1 as a source of photosynthetic pigments for dye-sensitized solar cells," *Algal Res.*, vol. 10, pp. 25–32, Jul. 2015.
- [20] G. Calogero, J.-H. Yum, A. Sinopoli, G. Di Marco, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 5, pp. 1563–1575, May 2012.
- [21] L. M. R. Da Silva *et al.*, "Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil," *Food Chem.*, vol. 143, pp. 398–404, 2014.
- [22] A. Lim *et al.*, "Higher performance of DSSC with dyes from *Cladophora* sp. As mixed cosensitizer through synergistic effect," *J. Biophys.*, vol. 2015, 2015.
- [23] K. H. Park *et al.*, "Light harvesting over a wide range of wavelength using natural dyes of gardenia and cochineal for dye-sensitized solar cells," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 128, pp. 868–873, 2014.
- [24] B. O'Regan and M. Gratzel, "A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, 1991.
- [25] S. Shalini, R. Balasundara prabhu, S. Prasanna, T. K. Mallick, and S. Senthilarasu, "Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 1306–1325, Nov. 2015.
- [26] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, and J. Lin, "Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell," *Sol. Energy*, vol. 80, pp. 209–214, 2006.
- [27] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, and B. Gupta, "Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, pp. 705–718, 2017.
- [28] L. Zhang and J. M. Cole, "Anchoring groups for dye-sensitized solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 6, pp. 3427–3455, 2015.
- [29] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, and J. Lin, "Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells *," *Pure Appl. Chem*, vol. 80, pp. 2241–2258, 2008.
- [30] C. Sima, C. Grigoriu, and S. Antohe, "Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 595–597, 2010.
- [31] A. Olea, G. Ponce, and P. J. Sebastian, "Electron transfer via organic dyes for solar conversion," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 59, no. 1, pp. 137–143, 1999.
- [32] G. Syrokostas, A. Siiokou, G. Leftherioris, and P. Yianoulis, "Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dye sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 103, pp. 119–127, 2012.
- [33] S. Anandan, "Recent improvements and arising challenges in dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, pp. 843–846, 2007.
- [34] R. S. Shelke, S. B. Thombre, and S. R. Patrikar, "Comparative performance of dye sensitized solar cells using two electrolytes," *Int. J. Res. Sci. Adv. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 131–136, 2013.
- [35] B. Alfred, "Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells," *Dye. Pigment.*, vol. 149, no. November 2017, pp. 707–718, 2018.
- [36] Y. Wang, "Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar

- cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1167–1175, 2009.
- [37] A. Mahmood, “Recent research progress on quasi-solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells,” *J. Energy Chem.*, vol. 24, pp. 686–692, 2015.
- [38] L. . Peter, “Dye-sensitized nanocrystalline solar cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 21, pp. 2630–2642, 2007.
- [39] P. P. Kumavat, P. Sonar, and D. S. Dalal, “An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, no. July 2016, pp. 1262–1287, 2017.
- [40] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells: A brief overview,” *Sol. Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1172–1178, Jun. 2011.
- [41] N. Prabavathy, S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, D. Velauthapillai, S. Prasanna, and N. Muthukumarasamy, “Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, no. 10, pp. 1372–1396, 2017.
- [42] E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama, and O. Kurita, “Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 81, no. 4, pp. 512–516, Apr. 2007.
- [43] S. Suyitno, T. J. Saputra, A. Supriyanto, and Z. Arifin, “Stability and efficiency of dye-sensitized solar cells based on papaya-leaf dye.,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 99–104, Sep. 2015.
- [44] K. V Hemalatha, S. N. Karthick, C. Justin Raj, N.-Y. Hong, S.-K. Kim, and H.-J. Kim, “Performance of *Kerria japonica* and *Rosa chinensis* flower dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells.,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 305–9, Oct. 2012.
- [45] X.-F. Wang *et al.*, “Effects of plant carotenoid spacers on the performance of a dye-sensitized solar cell using a chlorophyll derivative: Enhancement of photocurrent determined by one electron-oxidation potential of each carotenoid,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 423, no. 4–6, pp. 470–475, Jun. 2006.
- [46] N. Li, N. Pan, D. Li, and S. Lin, “Natural Dye-Sensitized Solar Cells Based on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays,” vol. 2013, no. Di, 2013.
- [47] S. a. Taya, T. El-Agez, H. El-Ghamri, and M. Abdel-Larif, “Dye-Sensitized Solar Cells Using Fresh and Dried Natural Dyes,” *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, no. 2, pp. 37–42, 2013.
- [48] T. Montagni *et al.*, “Dye sensitized solar cells based on Antarctic *Hymenobacter* sp. UV11 dyes,” *Environ. Sustain.*, no. June, 2018.
- [49] F. Delgado-Vargas, A. R. Jiménez, and O. Paredes-López, *Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability*, vol. 40, no. 3. 2000.
- [50] H. K. Lichtenthaler and C. Buschmann, “Chlorophylls and Carotenoids : Measurement and Characterization by UV-VIS spectroscopy,” *Curr. Protoc. food Anal. Chemistry*, p. F4.3.1-F4.3.8, 2001.
- [51] K. Hartmut and D. L. Buschman, “Chlorophylls and carotenoids: measurements and characterization by UV-VIS spectroscopy,” in *Current protocols in food analytical chemistry*, 2001, p. F4.3.1-F4.3.8.
- [52] X. Wang, J. Xiang, P. Wang, and Y. Koyama, “Dye-sensitized solar cells using a chlorophyll a derivative as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 408, pp. 409–414, 2005.

- [53] K. M. Davies, *Plant pigments and their manipulation*, 14th ed. New Zealand, 2004.
- [54] S. Gaweda, K. Szaciłowski, and K. Szaciłowski, “Photosensitization and Photocurrent Switching in Carminic Acid/Titanium Dioxide Hybrid Material,” *J. Phys. Chem.*, vol. 112, pp. 19131–19141, 2008.
- [55] S. Htike, Y. Hao, T. Zaw, and G. Boschloo, “Kinetic study of carminic acid and santalin natural dyes in dye-sensitized solar cells,” *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 325, pp. 1–8, 2016.
- [56] S. Munir, S. Maitaba Shah, H. Hussain, and M. Siddiq, “Adsorption of porphyrin and carminic acid on TiO₂ nanoparticles: A photo-active nano-hybrid material for hybrid bulk heterojunction solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. B Biology*, vol. 153, pp. 397–404, 2015.
- [57] S. a. Taya, T. M. El-Agez, H. S. El-Ghamri, and M. S. Abdel-Latif, “Dye-Sensitized Solar Cells Using Fresh and Dried Natural Dyes,” *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, no. 2, pp. 37–42, 2013.
- [58] S. Armeli Minicante *et al.*, “Development of an eco-protocol for seaweed chlorophylls extraction and possible applications in dye sensitized solar cells,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 29, p. 295601, 2016.
- [59] S. Munir, S. M. Shah, H. Hussain, and M. Siddiq, “Adsorption of porphyrin and carminic acid on TiO₂ nanoparticles : A photo-active nano-hybrid material for hybrid bulk heterojunction solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. B Biology*, vol. 153, pp. 397–404, 2015.
- [60] I. Zarazúa *et al.*, “Operating Mechanism of Mesoscopic Perovskite Solar Cells Through Impedance Spectroscopy and J-v Modeling,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, pp. 6073–6079, 2017.
- [61] D. Esparza *et al.*, “Effect of Different Sensitization Technique on the Photoconversion Efficiency of CdS Quantum Dot and CdSe Quantum Rod Sensitized TiO₂ Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 24, pp. 13394–13403, Jun. 2015.
- [62] A. Cerdán-Pasarán *et al.*, “Photovoltaic properties of multilayered quantum dot/quantum rod-sensitized TiO₂ solar cells fabricated by SILAR and electrophoresis,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 28, pp. 18590–18599, 2015.
- [63] N. M. Gómez-Ortíz, I. a. Vázquez-Maldonado, a. R. Pérez-Espadas, G. J. Mena-Rejón, J. a. Azamar-Barrios, and G. Oskam, “Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 1, pp. 40–44, Jan. 2010.
- [64] R. Martin, C. Björn, E. Mora, P. Esquivel, and R. Carle, “Carotenogenesis and physico-chemical characteristics during maturation of red fl eshed papaya fruit (*Carica papaya* L.),” *FRIN*, vol. 44, no. 5, pp. 1373–1380, 2011.
- [65] G. Ferreira, J. Paulo, A. Zerlotti, V. Vera, and D. Rosso, “The ripening influence of two papaya cultivars on carotenoid biosynthesis and radical scavenging capacity,” *FRIN*, vol. 81, pp. 197–202, 2016.
- [66] J. Nieto, M. Cueto, A. Farroni, M. Escalada, and L. Gerschenson, “Antioxidant characterization of new dietary fiber concentrates from papaya pulp and peel (*Carica papaya* L.),” *J. Funct. Foods*, vol. 27, pp. 319–328, 2016.
- [67] K. Sangsoy, O. Mongkolporn, W. Imsabai, and K. Luengwilai, “Papaya carotenoids increased in Oxisols soils,” *Agric. Nat. Resour.*, vol. 51, no. 4, pp. 253–261, 2017.
- [68] I. Zarazúa *et al.*, “Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, pp. 5105–5113,

- 2016.
- [69] F. Fabregar-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, "Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy.," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, pp. 117–131, 2005.
- [70] G. Garcia-Belmonte, A. Guerrero, and J. Bisquert, "Elucidating Operating Modes of Bulk-Heterojunction Solar Cells From Impedance Spectroscopy Analysis," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 877–886, 2013.
- [71] I. Mora-Seró *et al.*, "Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1848–1857, 2009.
- [72] S. Giménez, T. Lana-Villareal, R. Gomez, S. Agouram, V. Muñoz-Sanjosé, and I. Mora-Sero, "Determination of Limiting Factors of Photovoltaic Efficiency in Quantum Dot Sensitized Solar Cells: Correlation Between Cell Performance and Structural Properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 6, pp. 064310-064310-7, 2010.
- [73] J. Bisquert, "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 2, pp. 325–333, 2002.
- [74] Q. Wang *et al.*, "Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25210–25221, 2006.
- [75] M. Wang, P. Chen, R. Humphry-baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "The influence of charge transport and recombination on the performance of dye-sensitized solar cells.," *Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 10, pp. 290–299, 2008.
- [76] M. Liberatore *et al.*, "Using EIS for diagnosis of dye-sensitized solar cells performance," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 39, pp. 2291–2295, 2009.
- [77] Z. Zolfaghari *et al.*, "Operation Mechanism of Perovskite Quantum Dot Solar Cells Probed by Impedance Spectroscopy," *ACS energy Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 251–258, 2019.