

Instituto Tecnológico de Costa Rica

Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

“Síntesis de nanobarras de TiO_2 por método hidrotérmal para aplicación como fotoánodo en una celda biofotovoltaica”

Práctica dirigida para optar por el título de Ingeniero en Materiales con el grado académico de Bachiller

Realizado por: José Daniel Zelada Ramírez

Profesor Guía: Ph.D. Claudia Chaves Villarreal

Profesor Lector: M. Et. Ronald Jiménez

Cartago, junio, 2022

Escuela Acreditada por el Canadian Engineering Accreditation Board (CEAB)



Resumen

Zelada Ramírez, José Daniel. 2022. "Síntesis de nanobarras de TiO₂ por método hidrotermal para aplicación como fotoánodo en una celda biofotovoltaica", Práctica dirigida para optar por el título de Ingeniero en Materiales con el grado académico de Bachiller, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Profesor Asesor: Ph.D. Claudia C. Villarreal

Actualmente se desarrollan celdas solares biosensibilizadas, en las que una proteína fotosintética como la bacteriorhodopsina depositada sobre un semiconductor absorbe energía solar y por un sistema electroquímico de fotogeneración de excitones la convierte en electricidad. Esta tecnología está limitada por una baja cobertura de la proteína sobre el TiO₂, al haber poros muy pequeños en las nanoestructuras para la macromolécula de 27 kDa. En este proyecto se realizó la síntesis hidrotermal de nanobarras de TiO₂ con el objetivo principal de lograr una capa nanoestructurada con espaciamiento entre barras mayor a 15 nm que permita la penetración de las proteínas y obtener un área de contacto mayor entre la proteína y el TiO₂. Para esto se ajustaron los parámetros de síntesis de la concentración de Butóxido de titanio IV y ácido clorhídrico, la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción. Se analizaron las propiedades del TiO₂ sintetizado en periodos de crecimiento de 2, 4 y 6 horas, dando resultados de dimensiones de diámetro, entre 272.047 ± 29.184 a 379.424 ± 71.967 nm, y longitud, 4.292 ± 0.0950 a 11.470 ± 0.2985 nm. Para la caracterización de las nanobarras se realizaron pruebas de XRD, Fluorescencia, UV-Visible, imágenes SEM y evaluación de desempeño de las celdas solares en condiciones de luz y oscuridad. Las nanobarras presentaron una alta cristalinidad y algunos defectos superficiales. La longitud de onda absorbida por el TiO₂ fue menor a los 380 nm permitiendo un porcentaje de transmisión entre el 30% y 40% a 550 nm. Los anchos de banda prohibido obtenidos para la capa de nanobarras fue de 3.11 - 3.14 eV. La celda solar de mejor desempeño obtuvo valores de Voltaje de circuito abierto (V_{OC}) del 776 mV, Densidad de corriente (J_{SC}) de $170 \mu A/cm^2$, Porcentaje de Eficiencia de Conversión de Potencia (%PCE) de 0.06% y Factor de llenado (%FF) del 41.9 %.

Palabras clave: Hidrotermal, Dióxido de titanio, Caracterización, Bacteriorodopsina, Nanobarras, Morfología.

Abstract

In this project the synthesis of TiO₂ nanorods by the hydrothermal method was performed to obtain a layer of nanostructures with a separation of 10 nm in which the protein bacteriorhodopsin can penetrate in between this nanorods and use in a more efficient way the available surface area. This may allow an increase in the generation of excitons or pairs of free excited electrons and ‘‘empty’’ spaces left behind in the valence band of the bacteriorhodopsin. To obtain the desired morphology changes were applied to the synthesis parameters of the hydrothermal method of the concentrations of Titanium Butoxide IV and chlorohydric acid, the synthesis temperature, and the reaction time. For this last one more adjustment was realized by applying growing periods of 2, 4 and 6 hours. The nanorods obtain with the variation of these parameters presented differences in their diameter, 272.047 ± 29.184 a 379.424 ± 71.967 nm, and length, 4.292 ± 0.0950 a 11.470 ± 0.2985 nm, increasing proportionally with the reaction time. For the characterization of the nanorods XRD, Fluorescence and UV-Visible tests were performed with the obtention of SEM images and a performance test of solar cells in conditions of light and darkness. Additionally, the nanorods presented high crystallinity, few superficial. The TiO₂ was able to absorb wavelengths of 380 nm allowing a transmission percentage between 30% and 40% at wavelengths of 550 nm. The bandgap obtained for de nanorods was of 3.11 eV and 3.14 eV. The solar cell with the best performance presented an Open circuit voltage (V_{OC}) of -0.776 V, a Current density (J_{SC}) of 0.172 mA/cm², a %PCE of 0.056% and a Fill factor (%FF) of 41.86%.

Key Words: Hydrothermal, Titanium dioxide, Characterization, Bacteriorhodopsin, Nanorods, Morfology.

Acta de Entrega del Informe Final de la Práctica Dirigida

Se certifica que se ha recibido el Informe Final de la Práctica Dirigida, realizada por el estudiante José Daniel Zelada Ramírez, carné 2014089337, la cual se titula: “*Síntesis de nanobarras de TiO₂ por método hidrotérmal para aplicación como fotoánodo en una celda biofotovoltaica*” y que se realizó en el Laboratorio de Biotrónica en el I Semestre de 2022.

La Práctica Dirigida es un requisito académico del Programa de Bachiller en Ingeniería en Materiales de la Escuela de Ciencia e Ingeniería en Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Este documento ha sido declarado:

Público

Confidencial



Estudiante:

José Daniel Zelada Ramírez

Profesora Guía:

Ph.D. Claudia Chaves Villareal

Profesor Lector: M. Et. Ronald Jiménez

Director Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales: M. Et. Ronald Jiménez

Cartago, 2022

Carta de Entendimiento

Señores

Instituto Tecnológico de Costa Rica

Biblioteca José Figueres Ferrer

Yo José Daniel Zelada Ramírez carné 2014089337, autorizo (X) no autorizo () a la Biblioteca José Figueres Ferrer del Instituto Tecnológico de Costa Rica disponer del Trabajo Final realizado por mi persona, con el título “*Síntesis de nanobarras de TiO₂ por método hidrotermal para aplicación como fotoánodo en una celda biofotovoltaica*” para ser ubicado en el Repositorio Institucional y Catálogo SIBITEC para ser accesado a través de la red Internet.



Firma del estudiante

Cédula: 116470911

Agradecimientos

Quisiera agradecer primeramente a Dios y a mis padres por darme la oportunidad de dedicarme a estudiar en el Instituto Tecnológico de Costa Rica. A la profesora Ph.D. Claudia Chaves Villarreal por incluirme en este proyecto y permitirme hacer la práctica dirigida con el Laboratorio de Biotrónica. A los técnicos y asistentes de los Laboratorios de Biotrónica, CIEMTEC, LEMIC y Laboratorio de Microscopía que me ayudaron en el proceso de síntesis y en la obtención de datos para los resultados.

Dedicatoria

Quisiera dedicar este proyecto a mis padres que me permitieron estudiar en esta institución y a mi familia que siempre me apoyó durante todo este tiempo.

Índice

Resumen	2
Abstract	3
Acta de Entrega del Informe Final de la Práctica Dirigida	4
Carta de Entendimiento	5
Agradecimientos	6
Dedicatoria	7
Índice de Figuras.....	10
Índice de Tablas	13
1. Introducción	14
1.1. Identificación de la empresa.....	14
1.2. Justificación.....	15
1.3. Impacto Socioambiental	21
1.4. Objetivos.....	22
1.4.1. Objetivo general:.....	22
1.4.2. Objetivos específicos:	22
1.5. Alcances y limitaciones	23
1.5.1. Alcances:	23
1.5.2. Limitaciones:	23
2. Marco teórico	25
2.1. Celdas solares sensibilizadas con tinte.....	25
2.2. Componentes de una celda solar.....	25
2.3. Funcionamiento de una celda solar	28
2.4. Nivel de Fermi	30
2.5. Curva Corriente vs. Voltaje (IV)	31
2.6. Corriente de corto circuito (I_{sc}).....	32
2.7. Voltaje de circuito abierto (V_{oc}).....	33
2.8. Factor de llenado (FF)	35
2.9. Eficiencia	37
2.10. Celdas solares de nanobarras de TiO_2 bio-sensibilizadas con bR.....	38
2.11. Síntesis hidrotermal	38

2.12. Parámetros del proceso de síntesis hidrotermal de nanobarras de TiO₂	41
3. Materiales y métodos	51
3.1. Síntesis de las nanobarras de TiO₂	51
3.2. Caracterización de las nanobarras	53
3.3. Construcción de celdas solares	53
4. Resultados y análisis	57
4.1. Síntesis hidrotermal de nanobarras	57
4.2. Caracterización de morfología por SEM	60
4.3. Análisis cristalográfico por XRD	63
4.4. Estructura electrónica por transmitancia UV-Vis y Fluorescencia	66
5. Conclusiones	74
6. Bibliografía	76

Índice de Figuras

Figura 1. Emisiones de gases de efecto invernadero en billones de toneladas correspondientes a distintos sectores económicos (C. Gürsan & V. de Gooyert, 2021).	15
Figura 2. a) Emisiones de gases de efecto invernadero en gramos de CO ₂ por kWh de distintas fuentes de energía renovables y no renovables (Villarreal C. C. et al. 2021), b) Porcentaje de emisiones contaminantes correspondientes a la instalación de distintos componentes de un sistema de recolección de energía solar (A. Q. Al-Shetwi, 2022)..	17
Figura 3. Micrografía SEM de bacteriorodopsina sobre nanopartículas de ZnO evidenciando poca penetración de la proteína entre los poros del sustrato (C. C. Villarreal et. al., 2020).....	19
Figura 4. Imágenes SEM de las nanobarras de TiO ₂ sin el espaciado necesario para la penetración de la proteína (D. Zuñiga Rivera et. al., 2021).....	20
Figura 5. Esquema de partes y funcionamiento de una DSSC (S. N. Karthick et. al., 2020). ..	26
Figura 6. Reacción redox de un mediador de HQ/BQ en a) una condición sin donador y aceptador de electrones o sin un medio acuoso y b) con un donador y aceptador de electrones (G. Lamoureux, & L. W. Pineda, et. al., 2018).....	29
Figura 7. Nivel de Fermi en materiales conductores, aislantes y semiconductores (B. Cantor, 2020).	31
Figura 8. Ejemplo del efecto de la iluminación incidente en los resultados de una curva I-V en condiciones de a) iluminación con una intensidad de 1 suns y b) en oscuridad con una intensidad de 0.3 suns (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden. 2019).....	32
Figura 9. Ejemplo de una curva I-V donde se observan el V _{OC} , I _{SC} y el FF como el área A de color rosa oscuro (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).....	35
Figura 10. Procesos de hidrólisis, protonación, olación y oxolación (N. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).....	40
Figura 11. Esquema del proceso de síntesis hidrótermal de las nanobarras de TiO ₂ (D. Zuñiga Rivera et. al., 2021).....	42
Figura 12. Efecto de la concentración de precursor en la morfología de las nanobarras a) 0.3%, b) 0.5%, c) 0.7% y d) 1% (P. Aschariya et. al., 2019).....	43

Figura 13. Efecto del tamaño de las nanopartículas utilizadas como precursor en la morfología de las nanobarras a) tamaño de NPs de 14 nm y b) tamaño de NPs de 100 nm (T. Gupta et. al., 2021).	44
Figura 14. Efecto de la concentración del ácido dentro de la solución precursora en la morfología de las nanobarras para una proporción de a) 10 (HCl):20 (DI), b) 15 (HCl):15 (DI), c) 17 (HCl):13 (DI), d) 18 (HCl):12 (DI), e) 19 (HCl):11 (DI) y f) 20 (HCl):10 (DI) (M. Iraj et. al., 2016).	45
Figura 15. Efecto de la temperatura en la morfología de las nanobarras a) y b) 150°C, c) y d) 170°C y e) y f) 190°C (M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).	46
Figura 16. Efecto de la orientación de la cara conductora del vidrio dentro del autoclave durante el proceso de síntesis con a) cara conductora orientada hacia abajo y b) cara conductora orientada hacia arriba (S. Dey, & S. C. Roy, 2021).	47
Figura 17. Efecto del tiempo de reacción en la morfología de las nanobarras a) y b) 8 horas, c) y d) 12 horas, e) y f) 16 horas y g) y h) 20 horas (M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).	49
Figura 18. Efecto de la temperatura de recocido en la morfología de las nanobarras. las temperaturas de recocido son a) 300°C, b) 500°C y c) 600°C (T. Gupta et. al., 2021).	50
Figura 19. Resultados de síntesis de las muestras de izquierda a derecha descendiendo a) TNR 10, b) TNR 11, c) TNR 12, d) TNR 13, e) TNR 14, f) TNR 15, g) TNR 16, h) TNR 17, i) TNR 20, j) TNR 21 (Fuente: Elaboración propia).	58
Figura 2021. Imágenes SEM de las nanobarras sintetizadas con una escala de 100 µm para las vistas superiores y 20 µm para las vistas transversales a) TNR 14 vista superior, b) TNR 14 vista transversal, c) TNR 15 vista superior, d) TNR 15 vista transversal, e) TNR 16 vista superior, f) TNR 16 vista transversal, g) TNR 17 vista superior, h) TNR 17 vista transversal, i) TNR 20 vista superior, j) TNR 20 vista transversal, k) TNR 21 vista superior y l) TNR 21 vista transversal (Fuente: Elaboración propia).	61
Figura 22. Variación del diámetro y la longitud de las nanobarras de las muestras TNR 14, TNR 15, TNR 16, TNR 17, TNR 20 y TNR 21 en función del tiempo de síntesis (Fuente: Elaboración propia).	63
Figura 23. Gráficos de los resultados de la prueba XRD de las muestras a) TNR 11, b) TNR 13, c) TNR 15, d) TNR 17 y e) TNR 21 (Fuente: Elaboración propia).	64

Figura 24. 25 Resultados del porcentaje de transmisión de la radiación incidente en función de su longitud de onda para a) el FTO, b) TNR 11, c) TNR 13, d) TNR 15, e) TNR 17 y f) TNR 20 (Fuente: Elaboración propia)..	67
Figura 26. Resultados de emisión del a) FTO con una excitación de 330 nm, b) TNR 11 con una excitación de 321 nm, c) TNR 13 con una excitación de 330 nm, d) TNR 15 con una excitación de 330 nm e) TNR 17 con una excitación de 330 nm y f) TNR 20 con una excitación de 330 nm (Fuente: Elaboración propia).	69
Figura 27. Ancho de banda prohibida para las muestras TNR 15, TNR 17 y TNR 20 (Fuente: Elaboración propia).	70
Figura 28. a) Densidad de corriente generada en las celdas solares en condiciones de iluminación y oscuridad , b) Densidad de corriente y potencia eléctrica generada por las celdas solares en condiciones de iluminación (Fuente: Elaboración propia).	72
Figura 29. a) Gráfica de Nyquist y b) de Bode de la impedancia de las celdas solares usando las nanobarras de TiO ₂ con bacteriorhodopsina (Fuente: Elaboración propia).	74

Índice de Tablas

Tabla 1. Resultados obtenidos de densidad de corriente, voltaje de circuito abierto, eficiencia y factor de llenado para distintas configuraciones de celdas solares (C. C. Villarreal et. al., 2021).	18
Tabla 2. Parámetros de síntesis utilizados y sus resultados dimensionales de las nanobarras... ..	52
Tabla 3. Resultados obtenidos de la síntesis de las nanobarras de TiO ₂ (Fuente: Elaboración propia).	57
Tabla 4. Resultados del desempeño fotovoltaico de las celdas solares usando nanobarras de TiO ₂ y bacteriorodopsina (Fuente: Elaboración propia).	71

1. Introducción

1.1 Identificación de la empresa

El proyecto se realizó en el Laboratorio de Biotrónica de la Escuela de Ciencia e Ingeniería en Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Este un grupo interdisciplinario de investigación en ingeniería de dispositivos sostenibles para generación, transformación, gestión y almacenamiento de energía e información basados en nanomateriales y biomoléculas. Actualmente, el grupo se encuentra conformado por estudiantes de pregrado de la carrera de Ingeniería en Materiales y estudiantes de posgrado de diversas áreas académicas y es liderado por la profesora Ph.D. Claudia Villarreal. Este laboratorio se encuentra ubicado en la sede central del Instituto Tecnológico de Costa Rica en la ciudad y provincia de Cartago. Adicionalmente, los proyectos de investigación de este laboratorio se hacen en colaboración con las universidades públicas de Costa Rica: Universidad de Costa Rica y Universidad Nacional, así como de investigadores de universidades internacionales.

Uno de los proyectos de investigación que se desarrollan en este laboratorio es la construcción y evaluación de celdas solares biofotovoltaicas utilizando la proteína bacteriorodopsina (bR) extraída del organismo *Halobacterium salinarum* para generar energía. La configuración que se utiliza para el dispositivo fotovoltaico es de celda solar sensibilizada con tinte. La proteína se utiliza como tinte sensibilizante biológico sobre un sustrato de TiO_2 nanoestructurado en vidrio conductor que actúa como fotoánodo. Hasta el momento se han utilizado nanopartículas de TiO_2 en el fotánodo pero se observa poca penetración de la bR en el electrodo. El grupo está explorando depositar esta proteína en una capa de nanobarras de TiO_2 con el objetivo de proporcionar un medio de transferencia de electrones efectivo desde la bR hacia el vidrio conductor. Este proyecto se enfoca en la síntesis y caracterización de estas nanobarras para conseguir una mayor área de contacto, ya que al presentar poros más grandes la proteína puede penetrar entre los espacios que hay disponibles.

1.2 Justificación

El cambio climático es uno de los mayores problemas a los que se enfrenta el mundo en la actualidad, lo que lo hace uno de los asuntos a los que se le ha dado mucha atención. Los efectos causados por el cambio climático en áreas socioeconómicas, comunidades costeras y diversos ecosistemas se han incrementado haciendo que estos produzcan cambios a largo plazo (IPCC, 2022). Algunos de los efectos identificados por el IPCC son daños causados por un aumento en el nivel del mar y la cantidad de lluvias, desnutrición y una disminución en el rendimiento agrícola en algunas regiones del mundo, un aumento en la mortalidad relacionada con las altas temperaturas, la influencia en el brote de enfermedades en el agua y lugares altos, un atraso en el desarrollo socioeconómico a corto y largo plazo especialmente en países subdesarrollados además de una leve correlación con conflictos armados y migración (IPCC, 2022).

El sector de generación de energía es uno de los que más contribuye entre las fuentes de contaminación por la quema de combustibles fósiles como lo son el carbón, el petróleo o el gas natural. En la **figura 1** se presenta la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero de distintos sectores económicos. La generación de electricidad y calefacción es la que mayor emite esta clase de gases con una tendencia creciente entre los años 1993 y 2016.

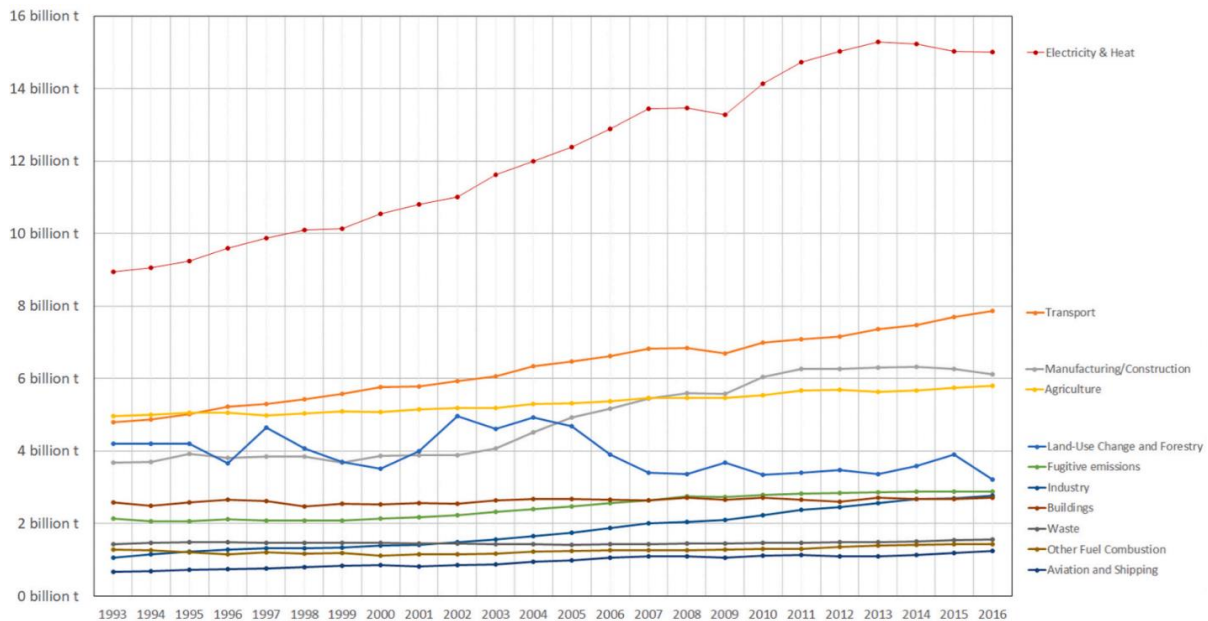


Figura 1. Emisiones de gases de efecto invernadero en billones de toneladas correspondientes a distintos sectores económicos (C. Gürsan & V. de Gooyert, 2021).

La preocupación por los efectos ambientales producidos por estas fuentes no renovables ha causado que se desarrollen nuevos métodos de obtención de energía basados en recursos renovables, siendo uno de estos la luz solar. Actualmente, las fuentes de energía renovables se han incorporado gradualmente a las redes energéticas de distintos países pudiendo sustituir algunas plantas de combustibles fósiles. En el caso de Costa Rica las fuentes de energía solar son las que aportan la menor energía al total generado por las plantas eléctricas del país para el 2017 siendo de un 0.02% (Instituto Costarricense de Electricidad, 2019) Sin embargo, los combustibles fósiles siguen siendo los más utilizados para la generación de energía en el mundo. Existen diversas razones por las que no se han integrado completamente las fuentes de energía renovables a la red energética mundial como lo son los siguientes factores

- Económicos: Costos de fabricación, mantenimiento o iniciales.
- Sociales: Desconocimiento o falta de educación sobre la tecnología, los costos reales y los beneficios de las energías limpias.
- Técnicos: Baja calidad energética, confiabilidad o capacidad de satisfacción de la demanda energética.
- Ambientales y sanitarios: Uso de materiales o reactivos peligrosos, riesgos de salud laboral o intervenciones de hábitats naturales.

Aunque las energías renovables reducen significativamente las emisiones de CO₂ generan cierto grado de contaminación. Entre las energías renovables utilizadas actualmente, la solar es la que mayor CO₂ emite después de la biomasa, como se observa en la **figura 2a** (IEA, 2020; Villarreal C. C., *et al.* 2021,). Esta contaminación junto a la de otros gases invernadero se debe principalmente a la fabricación de los paneles o de los distintos componentes necesarios para la red eléctrica. Por otro lado, el mayor impacto ambiental que genera la energía solar se debe a la intervención que se debe hacer para colocar la granja solar al ser necesario limpiar una gran área de terreno para poder generar la energía necesaria como se observa en la **figura 2b**.

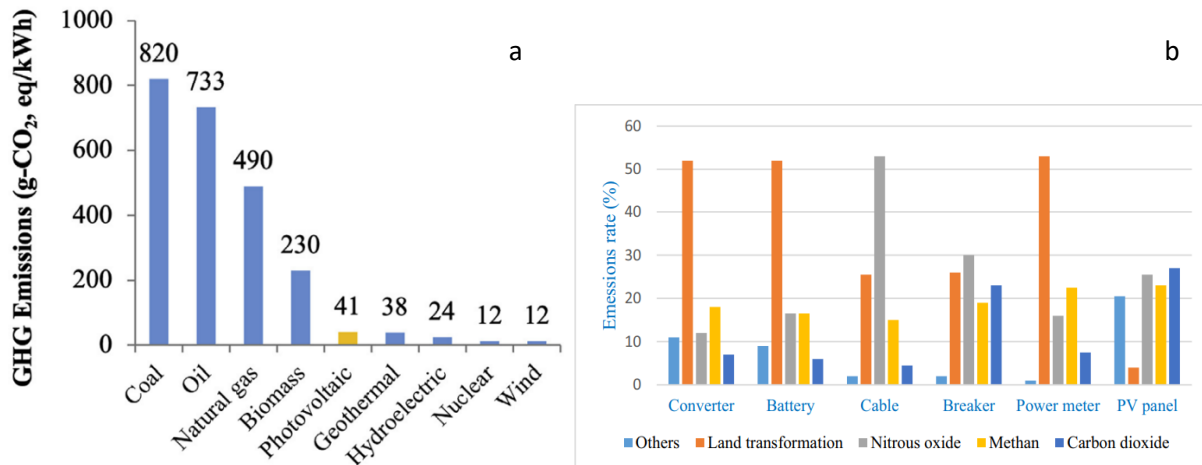


Figura 2. a) Emisiones de gases de efecto invernadero en gramos de CO₂ por kWh de distintas fuentes de energía renovables y no renovables (Villarreal C. C. et al. 2021), b) Porcentaje de emisiones contaminantes correspondientes a la instalación de distintos componentes de un sistema de recolección de energía solar (A. Q. Al-Shetwi, 2022).

Los materiales con los que se construyen las celdas solares de primera y segunda generación son los que generan una mayor contaminación. Este es uno de los motivos por los que se ha iniciado el desarrollo de los paneles solares de tercera generación utilizando otro tipo de materiales. En la categoría de tercera generación se incluyen las celdas biofotovoltaicas que utilizan biomoléculas obtenidas de distintos organismos vivos, como lo son las bacterias, para la generación de energía. Esta tecnología no ha logrado desplazar a las celdas solares de generaciones anteriores principalmente por dos razones, el costo por kWh y su eficiencia. Teóricamente, las celdas solares de primera generación tienen un límite de eficiencia del 30% de acuerdo con el cálculo realizado por Shockley y Queisser en 1961. En la **tabla 1** se especifican algunos resultados de eficiencia alcanzados con distintas configuraciones de fotoánodos, electrolitos, contraelectrodos y fuentes de luz. Para el caso de una celda solar con un fotoánodo de TiO₂ con bacteriorodopsina, un electrolito de I⁻/I₃⁻, un contraelectrodo de platino y un simulador solar de 85 mW y Am 1.5 G la eficiencia más alta reportada hasta el momento es del 1.3% (C. C. Villarreal *et. al.*, 2021). Aunque la eficiencia de una celda solar depende de todos sus componentes, proporcionar la mayor área de superficie posible para la adherencia de la proteína podría ser uno de los factores con la que se pueda alcanzar un valor cada vez más alto al mejorar la capacidad de generación de energía.

Tabla 1. Resultados obtenidos de densidad de corriente, voltaje de circuito abierto, eficiencia y factor de llenado para distintas configuraciones de celdas solares (C. C. Villarreal *et. al.*, 2021).

Year	Photoanode (bR)	Electrolyte/counter-electrode	Light source	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	n (%)	FF (%)
2009	TiO ₂ NRs/3Glu-mutant bR	Γ/I_3 liquid/Al	Xe lamp 40 mW/cm ²	0.09	0.35	N.A.	N.A.
2014	TiO ₂ NPs/TiCl ₄ /purple membrane	Γ/I_3 liquid/Pt-C	AM1.5 Solar simulator 100 mW/cm ²	0.28	0.51	0.09	62
2015	TiO ₂ NPs/TiCl ₄ /bR + bacterioruberin (r)	Γ/I_3 liquid/Pt	AM1.5 Solar simulator 100 mW/cm ²	0.45 (bR + r) 0.4 (bR) 0.25 (r)	0.57 (bR + r) 0.51 (bR) 0.61 (r)	0.16 (bR + r) 0.11 (bR) 0.08 (r)	62
2015	ZnO NPs/purple membrane	Γ/I_3 liquid Pt	AM1.5 Solar simulator 100 mW/cm ²	0.39	0.5	0.1	52
2015	TiO ₂ NPs/TiCl ₄ /TiO ₂ nanofibers/purple membrane	Γ/I_3 liquid Pt	AM 1.5 Solar simulator 100 mW/cm ²	1	0.533	0.35	66
2016	TiO ₂ NPs/purple membrane	Γ/I_3 gel/Pt	Solar simulator 85 mW/cm ²	1.08	0.67	0.49	58
2019	TiO ₂ NPs/structurally modified bR	Γ/I_3 gel/Pt	Solar simulator 85 mW/cm ²	0.93	0.62	0.47	69
2019	rGO-TiO ₂ NRs/bR	Γ/I_3 gel/Pt	AM1.5G 85 mW	2.2	0.76	1.3	65

En las celdas solares bio-sensibilizadas de tercera generación en las que se utiliza bacteriorodopsina como agente sensibilizador es necesario aprovechar el área superficial de la interfase entre esta y el semiconductor de TiO₂ de una manera óptima. Es necesario contar en un dispositivo eficiente de una gran área superficial de interfase entre el agente sensibilizador y el TiO₂ para tener un recubrimiento óptimo del sensibilizante (G. Rajamanickam, *et al.* 2017). La función del sensibilizador es generar los electrones libres cuando este recibe luz solar, electrones que se transportan a través de la capa de conducción de las nanobarras del semiconductor de TiO₂. Inicialmente, Gratzel utilizó clorofila a como sensibilizador en una celda solar en 1993 (C. C. Villarreal, & R. Venkatesan, 2022). El uso de bR para la construcción de celdas solares se ha empezado a investigar con mayor interés luego del año 2009 (C. C. Villarreal, & R. Venkatesan, *et al.*, 2022) En estudios previos del Grupo de Biotrónica se observa que la proteína tiene poco contacto con las superficies de las NPs de según se ilustra en la **Figura 3**. Otro tipo de nanoestructuras como las nanopartículas no permiten una penetración completa del agente sensibilizador. Esto se debe en parte a su morfología y la relación entre tamaño de poros en la capa y dimensiones agente sensibilizador. El diámetro de una capa de bacteriorodopsina oscila entre los 8 nm y 10 nm (M. Inada *et al.*, 2019; V. Giliberti *et al.*, 2019). Otros tintes utilizados en DSSCs como lo es el Rutenio tienen un grosor de aproximadamente 37.5 nm (K. S. Schanze *et al.*, 2016). Esto requiere que el espaciado entre las nanobarras sea mayor para que el tinte se pueda alojar entre ellas lo que resulta en una menor área superficial disponible para la excitación de electrones. Con un área de recubrimiento menor la cantidad de electrones excitados es menor lo que, junto a posibles recombinaciones, reduce la eficiencia de la celda solar.

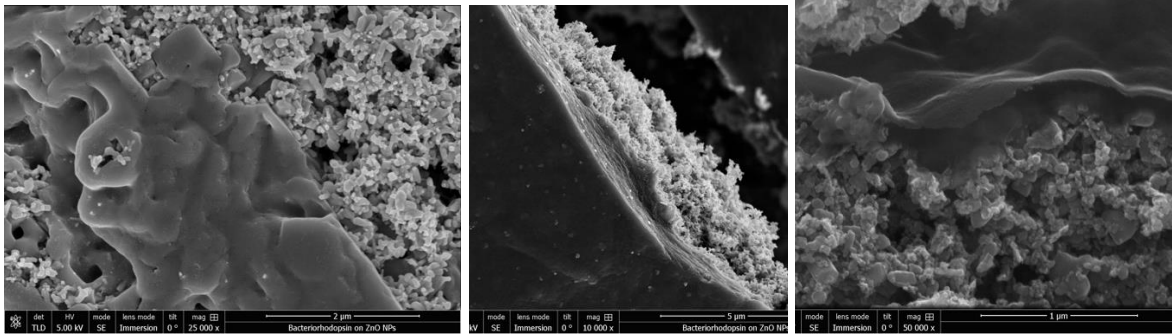


Figura 3. Micrografía SEM de bacteriorodopsina sobre nanopartículas de ZnO evidenciando poca penetración de la proteína entre los poros del sustrato (C. C. Villarreal *et. al.*, 2020).

Es de gran importancia encontrar una morfología como las nanobarras en las que se pueda alojar una mayor cantidad de bR, lo que aumentaría la cantidad de electrones excitados en la celda solar y en consecuencia la energía generada y su eficiencia. Para esto las nanobarras deben estar debidamente separadas para que la proteína pueda penetrar entre ellas y estar totalmente recubiertas. En la **figura 4** se pueden observar los resultados obtenidos de las síntesis de nanobarras de TiO_2 realizados previamente en el Laboratorio de Biotrónica. Aquí, las nanobarras se encuentran tan juntas entre sí que se llegan a fusionar unas con otras formando esencialmente una capa irregular de TiO_2 sobre el sustrato de FTO, en donde el agente sensibilizador no puede entrar. Esto hace que se desperdicie una gran área superficial en donde se puede alojar una mayor cantidad de agente sensibilizador, reduciendo de esta forma la energía eléctrica que puede generar. La eficiencia es uno de los factores principales que se toman en cuenta para un uso futuro de esta tecnología por lo que es necesario conseguir resultados que superen a las celdas solares de generaciones previas y así poder desplazarlas como fuente de energía renovable.

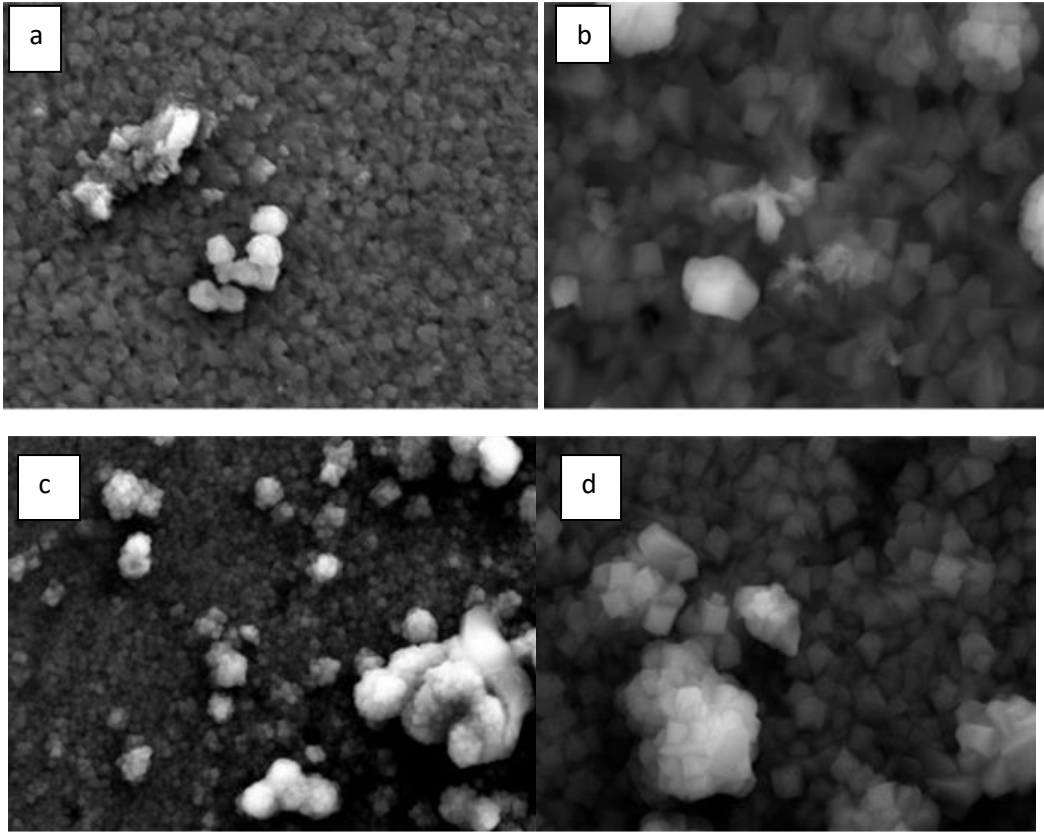


Figura 4. Imágenes SEM de las nanobarras de TiO_2 sin el espaciado necesario para la penetración de la proteína (D. Zuñiga Rivera *et. al.*, 2021).

1.3 Impacto Socioambiental

Desplazar a las celdas solares de primera y segunda generación y el uso de combustibles fósiles por celdas de tercera generación supone un impacto ambiental y social positivo. El uso de energías limpias de bajo costo en áreas rurales brindaría una mayor incorporación a la red energética de zonas de difícil acceso. Esto ayudaría al desarrollo de estas regiones al suministrar una fuente de energía eléctrica para la economía, educación, seguridad y sanidad de las personas que las habitan. En el caso de la zona rural del sur de Etiopía el uso de celdas fotovoltaicas como fuente energía ha reducido el uso de queroseno como combustible y ha permitido el ahorro de algunos costos como el queroseno y la carga de celulares. Incluso ha permitido la extensión del horario laboral de propietarios de negocios locales junto a un aumento en sus ingresos (Y. T. Wassie & M. S. Adaramola, 2020). En Costa Rica, las celdas solares constituyen la solución que implementa el Instituto Costarricense de Electricidad (ICE) en las zonas que no forman parte de su red eléctrica o de algún otro proveedor para brindar energía eléctrica a edificios de servicios básicos, casas o comunidades pequeñas a partir del año 1998. Según los datos suministrados por el ICE en su Plan de expansión de la generación para el mes de abril del 2018 se han instalado 4646 paneles con este propósito con la capacidad de generar 634 kW. Sin embargo, de acuerdo con el Plan de expansión de la generación elaborado por el ICE para los años 2018-2034 (2019);

“en el ámbito de las nuevas tecnologías de energía solar la fotovoltaica es la más viable en comparación con las plantas solares termoeléctricas al no haber el área que estas últimas necesitan para construirse...y se proyecta una generación de 5767 MW solamente destinando un 1% de la superficie despejada del territorio nacional, de esta forma se puede incorporar este tipo de generación de energía como suplemento a la red energética del país.”

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general:

- Evaluar el efecto de la morfología, cristalinidad y estructura electrónica de nanobarras de TiO_2 fabricadas por método hidrotermal en el desempeño de una celda biofotovoltaica.

1.4.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar nanobarras de TiO_2 aplicando el método hidrotermal con condiciones variables de tiempo de crecimiento, temperatura y concentración del precursor de titanio y del ácido clorhídrico (HCl).
- Caracterizar la morfología y cristalinidad de las nanobarras de TiO_2 utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).
- Caracterizar la estructura electrónica de las nanobarras por las técnicas de absorción y fluorescencia de radiación ultravioleta visible.
- Caracterizar el desempeño fotovoltaico y la resistencia interna de celdas biofotovoltaicas utilizando las nanobarras sintetizadas con distintas variables.

1.5 Alcances y limitaciones

1.5.1 Alcances:

Este trabajo solamente abarca la síntesis de las nanobarras de TiO_2 que funcionan como semiconductores en una celda solar biofotovoltaica. Específicamente se centrará en conseguir un mayor espaciado entre las barras para hacer que la proteína de bacteriorodopsina penetre entre estos espacios y no solamente se aloje en la cara superior de las nanobarras. De esta forma, se aprovecha en mayor medida el área superficial del semiconductor y al mismo tiempo la eficiencia de la celda solar.

Adicionalmente, se aplicarán las técnicas de caracterización de Microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de rayos X (XRD), Fluorescencia y UV-Visible con el fin de observar los resultados de la síntesis de la capa de nanobarras. Con estos ensayos se obtiene información acerca de su morfología, composición química, defectos y transmisibilidad respectivamente.

Para evaluar el desempeño de la capa de nanobarras sintetizada se construirán las celdas solares utilizando bacteriorodopsina. Estas se caracterizarán con un simulador solar.

1.5.2 Limitaciones:

A pesar de haber muchos otros componentes en una celda solar biofotovoltaica que afectan su eficiencia solamente se considera el semiconductor compuesto de nanobarras de TiO_2 como se mencionó anteriormente. La celda se fabricará usando una configuración previamente optimizada por el grupo de vidrio recubierto con FTO conductor, mediador redox de hidroquinona/benzoquinona en electrolito orgánico tipo gel y contraelectrodos de 3, 4-etilenodioxitiopeno sobre nanotubos de carbono (PEDOT/CNTc). Estas variables de la celda solar no se cambiarán en este estudio. De esta forma, no se tomará en cuenta el papel de los sustratos, la proteína, el medio electrolítico o el contraelectrodo para la determinación del desempeño de las celdas solares en este trabajo. Igualmente, no se hará la selección de los demás componentes de la celda solar mencionados anteriormente para la construcción de las celdas solares, sino que se utilizarán los que se tengan disponibles en el inventario del Laboratorio de Biotrónica. Adicionalmente, el problema que se busca solucionar es la falta de espaciado disponible entre las nanobarras para que la proteína penetre entre ellas por lo que no se tomarán

en cuenta otras de sus propiedades como lo es la porosidad, la reflectividad o el dopaje de las nanobarras para su síntesis.

En este trabajo no se realizará un análisis económico al no haber costos ni ganancias involucradas. Las celdas solares que se construyen son completamente experimentales y no se fabrican en gran escala. Adicionalmente los materiales y los precursores químicos utilizados en la síntesis y el ensamblado de las celdas biofotovoltaicas ya se encuentran en el inventario del Laboratorio de Biotrónica y los equipos utilizados para la caracterización de las nanobarras son propiedad del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

2. Marco teórico

2.1. Celdas solares sensibilizadas con tinte

Las celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC por sus siglas en inglés *Dye-sensitized Solar Cells*) corresponden a una de las tecnologías de tercera generación para el aprovechamiento de la luz solar como fuente de energía. Aunque las primeras celdas de este tipo se construyeron en 1991 por O'Regan y Grätzel para sus experimentos de generación de energía utilizando un semiconductor de TiO_2 sensibilizado con tinte en una celda fotovoltaica, en los años anteriores se han desarrollado diversas investigaciones sobre el fenómeno natural sobre el que se inspira su funcionamiento. El proceso en el que se basa la operación de una celda solar de esta clase es la fotosíntesis en donde, en grandes rasgos, una molécula orgánica se excita con la luz del sol y se desplaza un electrón a través de distintos puntos de la célula vegetal hasta que se utiliza o se almacena. Al mismo tiempo el espacio dejado por el electrón se llena con otro proveniente del medio en el que se encuentre la clorofila. Esto crea un ciclo donde se tiene un flujo de electrones continuo siempre y cuando incida la luz del sol sobre la clorofila de la célula vegetal.

2.2. Componentes de una celda solar

En general una DSSC cuenta con los siguientes componentes, ilustrados en la **Figura 5**:

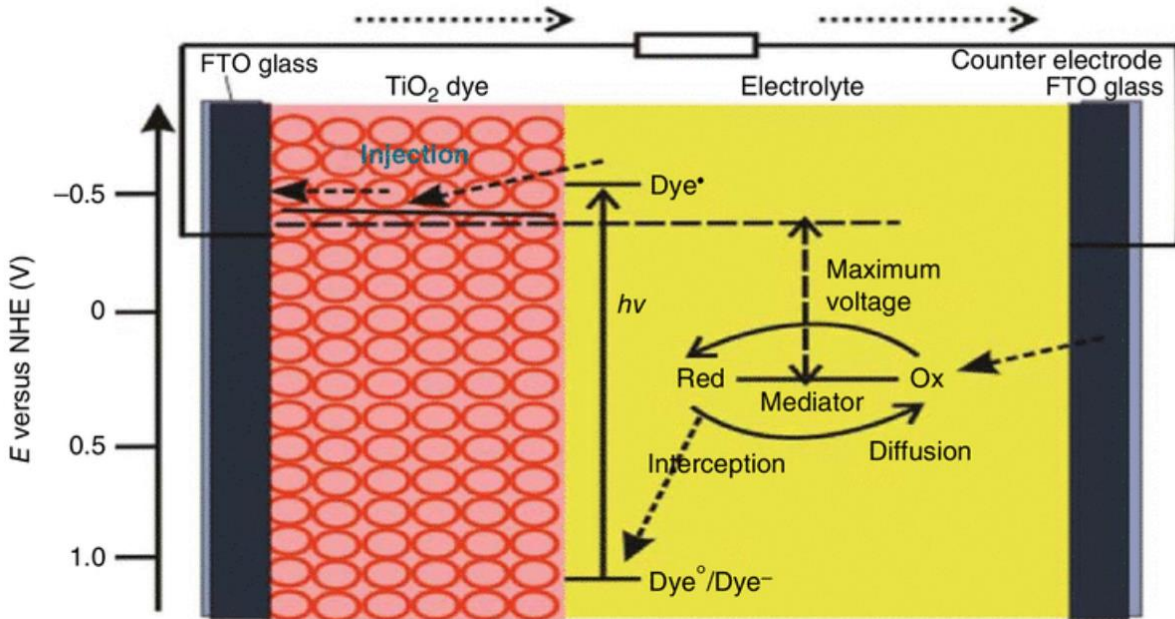


Figura 5. Esquema de partes y funcionamiento de una DSSC (S. N. Karthick et. al., 2020).

- Electrodo:

Este componente tiene 2 funciones principales dentro de una DSSC. La primera es la de proporcionar un medio en donde se transmiten los electrones en movimiento a través del fotoánodo y se cierra el circuito en el contraelectrodo. Para cumplir con este objetivo se suele utilizar un vidrio conductor con una capa delgada de Óxido de Estaño dopado con Fluor (FTO) u Óxido de estaño dopado con Indio (ITO). La segunda función que cumple el vidrio conductor es proporcionar una superficie en donde se pueda crecer el fotoánodo y depositar el contraelectrodo. Ambos vidrios componen esencialmente el cuerpo de la celda solar por lo que es necesario que estos posean la mayor transparencia posible. De esta forma se puede refractar la mayor cantidad de luz solar posible hacia el interior de la celda hacia el fotoánodo.

- Fotoánodo:

El fotoánodo en una DSSC se encuentra conformado por un semiconductor, usualmente algún óxido metálico, y una capa delgada de tinte que recubre al primero. En el fotoánodo se da la excitación de los electrones del tinte hacia su capa de valencia pasando a la capa de conducción del semiconductor en donde se desplazarán hacia el vidrio

conductor del electrodo. La morfología del semiconductor puede tomar distintas formas siendo más comúnmente las nanobarras, nanotubos y nanopartículas.

- **Contraelectrodo:**

El contraelectrodo cumple una función similar al del electrodo para el funcionamiento de la celda solar como un medio conductor de electrones y una barrera para la luz incidente. En el primer caso, los electrones se conducen hacia el electrolito provocando que este se reduzca cerrando el circuito de la celda solar. Por otro lado, en el segundo caso el contraelectrodo idealmente debe poseer las propiedades ópticas adecuadas para reflejar la luz en el interior de la celda para que esta pueda ser aprovechada nuevamente por el fotoánodo.

- **Electrolito:**

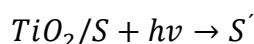
El electrolito corresponde a una sustancia que puede estar en estado líquido o incluso como gel y se encuentra entre el contraelectrodo y el fotoánodo de la celda solar. Su función principal es la de proporcionar un medio por el que se da el desplazamiento de electrones y iones desde el contraelectrodo hasta el fotoánodo (S. N. Karthick *et. al.*, 2020). El transporte de los electrones hacia el fotoánodo permite llenar los espacios vacíos que dejaron los electrones excitados por la luz solar para completar el ciclo y permitir que este empiece de nuevo. Los electrolitos se pueden clasificar como acuosos, basados en solventes orgánicos y basados en líquidos iónicos. Cada uno posee ciertas propiedades que los hacen más apropiados para interactuar con distintos fotoánodos y contraelectrodos que les permiten conseguir distintas eficiencias en la celda solar. Sin embargo, generalmente se suele utilizar el I^-/I_3^- como electrolito en DSSC experimentales.

- **Tinte:**

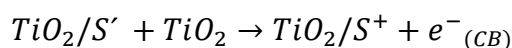
El tinte corresponde al componente de la celda solar responsable de iniciar el flujo electrones cuando se incide la luz del sol. Como se mencionó anteriormente el tinte se deposita sobre un semiconductor para conformar el fotoánodo. El objetivo principal del tinte es el de absorber fotones idealmente a lo largo de todo el espectro electromagnético para así excitar la mayor cantidad de electrones posible y comenzar el ciclo de generación de energía.

2.3. Funcionamiento de una celda solar

En la **figura 5** se ilustra la manera en que se genera una corriente con una DSSC. Cuando se incide la luz solar en la DSSC el tinte sensibilizador es el componente que inicia el ciclo de movimiento de los electrones hacia el circuito al que esté conectada la celda solar. Los fotones cuya energía supera el ancho de banda prohibido del tinte son absorbidos y excitan los electrones desde el orbital molecular más alto ocupado (HOMO por sus siglas en inglés *highest occupied molecular orbital*) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO *lowest unoccupied molecular orbital*) que posea la configuración electrónica del tinte como se observa en la **Ecuación 1**. Posteriormente, los electrones excitados se transfieren desde el LUMO hasta la banda de conducción del semiconductor en los puntos de contacto en el que está depositado el tinte como se detalla en la **Ecuación 2**. Estos electrones se desplazan a través del fotoánodo hasta llegar a la interfaz del semiconductor y el vidrio conductor donde se da la transferencia del primero al segundo. Estos electrones recolectados desde el fotoánodo se dirigen al circuito externo donde se aprovecharán o se almacenarán dependiendo de la aplicación de la celda solar.

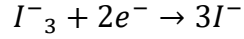


Ecuación 1. Excitación del electrón con un fotón (S. N. Karthnick et. al., 2020).

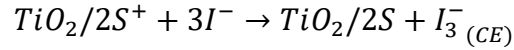


Ecuación 2. Transferencia de electrones excitados a la banda de conducción de semiconductor (S. N. Karthnick et. al., 2020).

Los electrones que regresan desde el circuito externo a la DSSC lo hacen por medio del contraelectrodo. Generalmente sobre el vidrio conductor de este componente se encuentra depositada una sustancia que se puede oxidar con su interacción con el electrolito en el interior de la celda solar. Los electrones que se reciben desde el circuito externo reducen la sustancia del contraelectrodo y pasan al electrolito por medio de otra reacción de reducción en el electrolito como se muestra en la **ecuación 3**. El ciclo finaliza con la reducción de las moléculas del tinte que llenan los espacios vacíos dejados por los electrones excitados por los fotones de la radiación solar absorbida por el fotoánodo como se observa en la **ecuación 4**.



Ecuación 3. Reacción de reducción del electrolito (S. N. Karthnick *et. al.*, 2020).



Ecuación 4. Reacción de reducción del fotoánodo (S. N. Karthnick *et. al.*, 2020).

Otro tipo de pareja redox utilizada para el electrolito de una celda solar es el de hidroquinona-benzoquinona (HQ/BQ). La reacción de reducción y oxidación que se lleva a cabo con el HQ/BQ depende de la disponibilidad de donadores y receptores de electrones además del tipo de medio, si este es acuoso. La principal diferencia entre los 2 tipos de reacciones redox que se da con alguna de estas condiciones son la cantidad de veces en la que se da transferencia de electrones entre las moléculas de la pareja redox. En el caso de haber un donador de electrones la reacción redox ocurre a partir de la molécula de HQ en donde se dan reacciones de protonación y oxidación consecutivamente formando radicales HQ⁻ y Q⁻ que resultan en una molécula de BQ. Por otro lado, en el caso de no haber un donador y receptor de electrones o un medio no acuoso la reacción redox produce un intercambio de electrones en la molécula de BQ en donde se reacomodan los enlaces covalentes entre los átomos que la componen. Estos casos se observan en la **figura 6**.

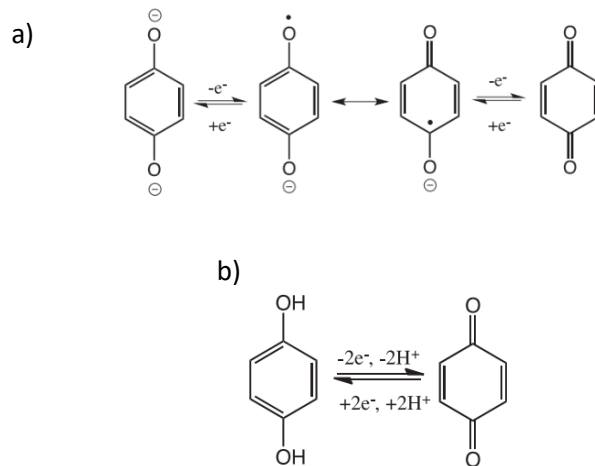


Figura 6. Reacción redox de un mediador de HQ/BQ en a) una condición sin donador y aceptador de electrones o sin un medio acuoso y b) con un donador y aceptador de electrones (G. Lamoureux, & L. W. Pineda, *et. al.*, 2018).

Idealmente un ciclo de generación de energía como el descrito anteriormente es el que se desea en una celda solar. Sin embargo, durante este proceso se dan recombinaciones de electrones con los agujeros que dejan los electrones excitados en el tinte oxidado. La recombinación se puede dar de 2 formas distintas. La primera corresponde al regreso de un electrón que permaneció en la interfase entre el tinte y el semiconductor en el fotoánodo hacia los agujeros del tinte oxidado (H. A. Maddah *et. al.*, 2021). Este caso se da cuando se está incidiendo luz en el espectro visible sobre la celda solar. La segunda forma ocurre en situaciones de oscuridad y se refiere a la recombinación de los electrones presentes en la interfase entre el tinte y el electrolito que no se están desplazando dentro del circuito de la celda solar (H. A. Maddah *et. al.*, 2021). La recombinación de electrones es un fenómeno que es necesario evitar o minimizar en una celda solar para conseguir una mejor eficiencia. En los 2 casos descritos anteriormente se reducen los espacios vacíos disponibles en el tinte oxidado para que los electrones que fluyen a través del electrolito se introduzcan en la capa HOMO de las moléculas del tinte.

2.4. Nivel de Fermi

El Nivel de Fermi se refiere al nivel energético más alto en el que se pueden encontrar los electrones a una temperatura de $T_0 = 0$ K (T.P. Nguyen, 2021). El valor del Nivel de Fermi supone un tipo de límite para el pase de los electrones de la capa de valencia a la capa de conducción de un material específico. Esto puede explicar la capacidad de conducción de un material. Como se observa en la **figura 7** un material es conductor si su Nivel de Fermi se encuentra dentro de la capa de valencia. Por otro lado en materiales aislantes o semiconductores el valor de Nivel de Fermi se encuentra por encima de la capa de valencia y por debajo de la capa de conducción. Los electrones al no poder sobrepasar el valor del límite no pueden ingresar a la banda de conducción luego de ser excitados. Sin embargo, en el caso de los semiconductores al ser la diferencia muy pequeña entre el Nivel de Fermi y la banda de conducción es posible que los electrones excitados alcancen la segunda si se cumplen ciertas condiciones (B. Cantor, 2020).

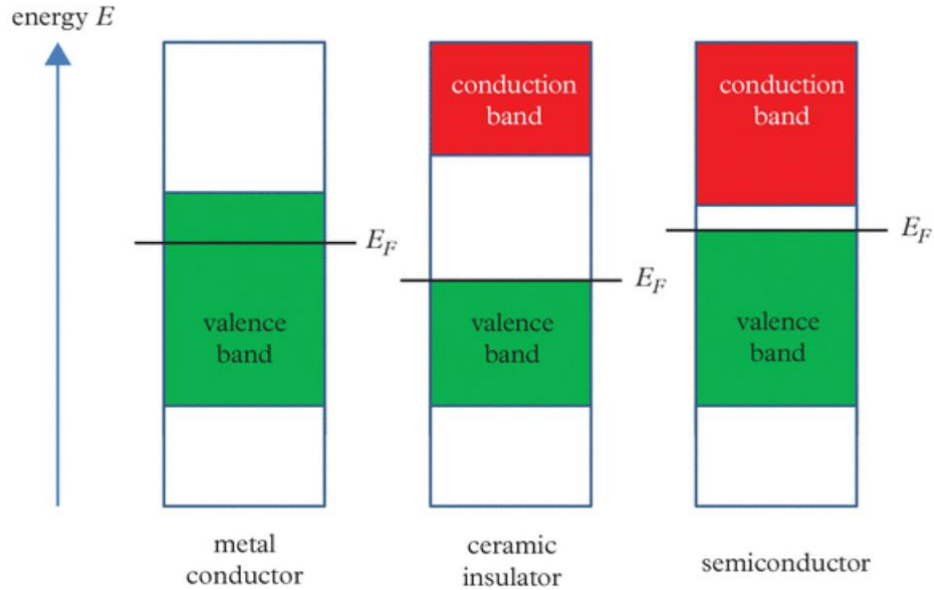


Figura 7. Nivel de Fermi en materiales conductores, aislantes y semiconductores (B. Cantor, 2020).

2.5. Curva Corriente vs. Voltaje (IV)

Una forma de realizar la caracterización de una celda solar y obtener información relevante que refleja su desempeño es graficar una curva Corriente vs. Voltaje (Curva I-V) o de. La curva I-V se mide en condiciones de oscuridad e iluminación. Usualmente en estos diagramas la curva se desplaza desde el primer cuadrante hacia el cuarto dependiendo de la iluminación que se le aplique a la celda. La celda solar al estar en un estado de ‘oscuridad’ actúa como un diodo, de esta forma la **ecuación 5** que expresa la corriente que se genera sin iluminación es la siguiente:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{q * V}{n * k * T}\right) - 1 \right]$$

Ecuación 5. Corriente generada por una celda solar en oscuridad (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con I_0 como la corriente de saturación en la oscuridad, n el factor de idealización, T la temperatura, V el voltaje y k la constante de Boltzmann. Luego de que la luz solar incida sobre la celda solar y se desplace la curva hacia el cuarto cuadrante de plano cartesiano la **ecuación 5** pasa a ser la siguiente:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{q * V}{n * k * T} \right) \right]$$

Ecuación 6. Corriente generada por una celda solar en iluminación (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Donde I_L como la corriente generada por la celda iluminada, I_0 la corriente de saturación en la oscuridad, V el voltaje, k la constante de Boltzmann, n el factor de idealización, T la temperatura y q la constante de carga de electrones. La constante 1 presente en la **ecuación 5** se elimina de la condición iluminada al ser despreciable en comparación de la diferencia entre las corrientes I_0 e I_L . En la **figura 8** se presentan ejemplos sobre el efecto de la intensidad lumínica en una curva I-V donde se puede notar el desplazamiento de las curvas hacia el cuarto cuadrante a partir de una condición de oscuridad, **figura 8b**, a iluminación, **figura 8a**.

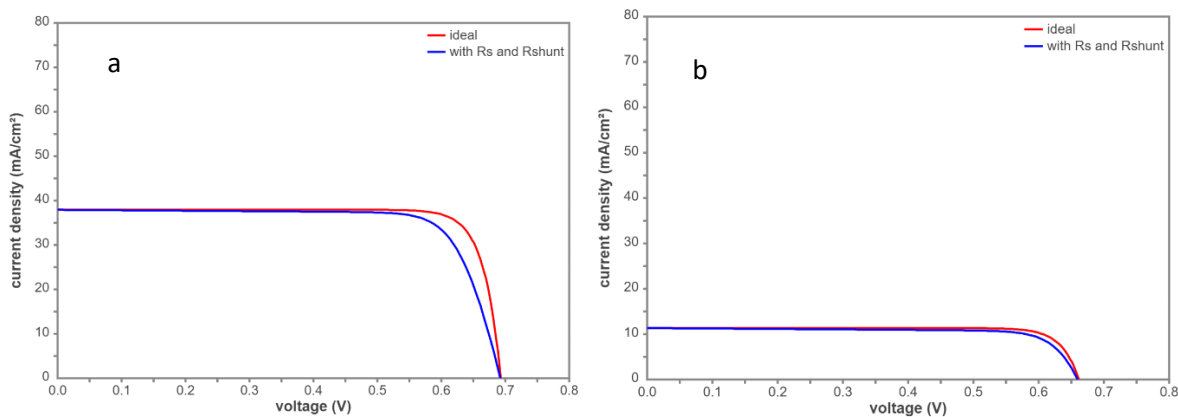


Figura 8. Ejemplo del efecto de la iluminación incidente en los resultados de una curva I-V en condiciones de a) iluminación con una intensidad de 1 suns y b) en oscuridad con una intensidad de 0.3 suns (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden. 2019).

La información importante que se puede obtener de este gráfico es la potencia máxima generada por la celda solar (P_{MP}) a un voltaje y corriente dados, voltaje de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de corto circuito (I_{SC}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de la celda.

2.6. Corriente de corto circuito (I_{SC})

Esta corriente se puede definir como la corriente que genera la celda solar en el momento en que se le aplica un voltaje igual a 0. De esta forma, la intersección de la curva I-V con el eje "Y" o

de la corriente corresponde a la magnitud I_{SC} . Teóricamente la I_{SC} es el valor ideal de corriente que genera la celda solar. Sin embargo, debido a la resistencia presente en el circuito en la realidad la corriente generada tiene una magnitud menor por lo que la I_{SC} es la corriente más alta que puede generar la celda solar. Aun así, la diferencia entre ambas corrientes no suele ser muy amplia a menos que la resistencia del circuito sea muy alta.

Existen ciertos factores de los que depende la I_{SC} como el área de la celda, la intensidad y el rango de longitudes de onda de la luz solar que incide sobre ella, la cantidad de portadores de carga (electrón/hueco) disponibles en el fotoánodo, la reflexión y la absorción de los materiales de la celda solar, entre otros. La densidad de corriente de corto circuito se utiliza para comparar dispositivos con áreas variables y se relaciona con I_{SC} con la **ecuación 7**:

$$I_{SC} = J_{SC} * A$$

Ecuación 7. Cálculo de la Corriente de Corto Circuito (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con J_{SC} como la densidad de corriente de corto circuito y A como el área de la celda solar. La J_{SC} se calcula con la **Ecuación 8**, donde L_n como la longitud de difusión del electrón, L_p la longitud de difusión de los espacios vacíos en los orbitales electrónicos del fotoánodo y G la razón de generación y q la constante de carga electrónica.

$$J_{SC} = q * G * (L_n + L_p)$$

Ecuación 8. Densidad de Corriente de Corto Circuito (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

2.7. Voltaje de circuito abierto (V_{OC})

La magnitud del voltaje más alto que se genera una celda solar corresponde al voltaje de circuito abierto (V_{OC}). Similar a como ocurre con la I_{SC} , este voltaje se presenta cuando la corriente es igual a 0. Este voltaje se puede calcular de 2 maneras distintas, en función de las corrientes de corto circuito (I_L) y de saturación (I_0), el factor de idealización (n), la temperatura (T) y las constantes de Boltzmann (k) y carga electrónica (q). Para la primera forma se utiliza la **ecuación 9**:

$$V_{OC} = \frac{n * k * T}{q} * \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$$

Ecuación 9. Voltaje de Circuito Abierto en función de las corrientes I_L e I_0 (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Al ser las corrientes las variables dependientes de esta ecuación indirectamente la recombinación de electrones en el fotoánodo, electrolito o contraelectrodo afecta al voltaje de circuito abierto al perjudicar a la corriente de saturación I_0 .

La segunda fórmula con la que se puede determinar este voltaje es la siguiente:

$$V_{OC} = \frac{k * T}{q} * \ln \left[\frac{(N_A + \Delta n) * \Delta n}{n_i^2} \right]$$

Ecuación 10. Voltaje de Circuito Abierto (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con la razón $\frac{k*T}{q}$ como el voltaje térmico, Δn el residuo de la concentración de carga, n_i^2 la concentración de carga intrínseca, N_A la concentración del agente sensibilizador o dopante, T la temperatura y k y q como las constantes de Boltzmann y carga electrónica respectivamente.

Adicionalmente el V_{OC} se puede relacionar con el ancho de banda de y su variación. El valor de la densidad de corriente mínima se puede determinar de la siguiente forma:

$$J_0 = \frac{q}{k} * \frac{15 * \sigma}{\pi^4} * T^3 \int_u^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx$$

Ecuación 11. Densidad de Corriente Mínima (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

En esta fórmula se utiliza la constante de Stefan-Boltzmann (σ), la temperatura (T), la carga electrónica (q), la constante de Boltzmann (k) y el límite inferior de la integral (u) que se puede obtener de la siguiente forma:

$$u = \frac{E_G}{k * T}$$

Ecuación 12. Límite inferior de la integral para el cálculo de la Densidad de Corriente Mínima (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con E_G como la energía del ancho de banda, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. El valor de la densidad de corriente mínima puede utilizarse como parte de la fórmula para calcular

el V_{OC} con la condición de que el voltaje sea más bajo que el ancho de banda (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

2.8. Factor de llenado (FF)

El factor de llenado expresa la mayor potencia que se puede obtener de una celda solar utilizando los valores de I_{SC} y V_{OC} . Gráficamente se representa la mayor área cuadrada que se puede introducir por debajo de la curva I-V, en donde la intersección con la curva I-V corresponde a las magnitudes determinadas anteriormente. Además, la intersección de uno de los lados del área cuadrada con la curva de potencia representa el voltaje y la corriente del punto de potencia máxima. Un ejemplo de la determinación gráfica del FF se observa en la **figura 9**. El %FF se puede calcular con la **Ecuación 13**:

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} * I_{SC}} = \frac{V_{MP} * I_{MP}}{V_{OC} * I_{SC}}$$

Ecuación 13. Factor de Llenado (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

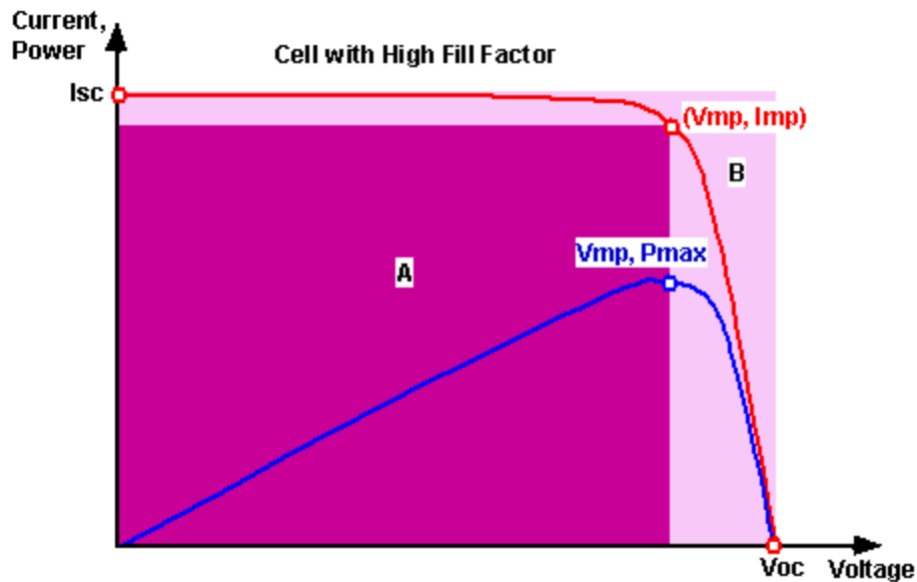


Figura 9. Ejemplo de una curva I-V donde se observan el V_{OC} , I_{SC} y el FF como el área A de color rosa oscuro (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con V_{OC} la corriente de circuito abierto, I_{SC} la corriente de corto circuito, V_{MP} el voltaje en el punto máximo, I_{MP} la corriente en el punto máximo y P_{MP} la potencia en el punto máximo. Esta

forma de obtener el FF toma en cuenta la influencia de las pérdidas por resistencia parásitas que se presentan en la realidad. Adicionalmente, otra característica que debe tomarse en cuenta es el factor de idealización o factor-n, el cual mide el tipo de recombinaciones que ocurren en la celda solar y la calidad de la unión (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019). La magnitud de este factor depende del tipo de recombinación que se tenga y entre más alto sea su valor se tendrá una mayor tasa de recombinación durante el proceso de generación de energía y por lo tanto se reduce el FF.

Otra manera para determinar el FF es por medio de una ecuación empírica:

$$FF = \frac{v_{OC} - \ln(v_{OC} + 0.72)}{v_{OC} + 1}$$

Ecuación 14. Fórmula empírica para el cálculo del Factor de Llenado (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con v_{OC} como:

$$v_{OC} = \frac{q}{n * k * T} * V_{OC}$$

Ecuación 15. Determinación de la variable v_{OC} (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con n como el factor de idealización, T la temperatura, V_{OC} el voltaje de corriente abierta, q la constante de carga electrónica y k la constante de Boltzmann. Para determinar el FF máximo de una celda solar determinada es necesario realizar un procedimiento iterativo hasta encontrar una convergencia con un error muy pequeño. La fórmula utilizada para este método se presenta en la Ecuación 16:

$$V_{MP} = V_{OC} - \frac{n * k * T}{q} * \ln\left(\frac{q * V_{MP}}{n * k * T} + 1\right)$$

Ecuación 16. Primera forma para determinar el V_{MP} (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con V_{OC} como el voltaje de circuito abierto, q la constante de carga electrónica, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, n el factor de idealización y V_{MP} el voltaje en el punto máximo. Otra forma para determinar el V_{MP} es por medio de la siguiente ecuación:

$$V_{MP} = n * V_t * W \left(\exp \left(\frac{V_{OC}}{n * V_t} \right) \right)$$

Ecuación 17. Segunda forma para determinar el V_{MP} (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Donde V_{OC} como el voltaje de corriente abierta, n el factor de idealización, W la función de Lambert y V_t . Resolver esta ecuación puede ser muy complejo por lo que es necesario el uso de softwares especializados.

2.9. Eficiencia

Aunque es importante obtener todas las variables descritas anteriormente para observar el funcionamiento de una celda solar, la eficiencia es el resultado que se utiliza para la comparación de experimentos. La eficiencia se puede describir como la razón de la energía de salida proporcionada por la celda solar entre la energía de entrada proporcionada por el sol (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019). Es necesario que para la comparación de celdas solares se tenga un control muy estricto de las condiciones ambientales donde se realicen las mediciones, específicamente la intensidad y el espectro electromagnético de la luz solar y la temperatura ambiente, al ser las variables que más afectan a este parámetro. La ecuación para determinar la eficiencia de una celda solar es la siguiente:

$$PCE = \frac{V_{OC} * I_{SC} * FF}{P_{entrada}} = \frac{P_{máxima}}{P_{entrada}}$$

Ecuación 18. Cálculo para la eficiencia de una celda solar (C. B. Honsberg, & S. G. Bowden, 2019).

Con V_{OC} como el voltaje de circuito abierto, I_{SC} la corriente de corto circuito, FF el factor de llenado, $P_{entrada}$ la potencia de entrada y $P_{máxima}$ la potencia máxima generada.

2.10. Celdas solares de nanobarras de TiO₂ bio-sensibilizadas con bR

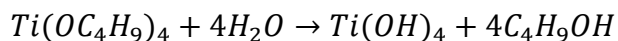
Los principales objetivos que se tienen para el desarrollo y eventual incorporación competitiva al mercado de las celdas solares de tercera generación son obtener una mayor eficiencia en la generación de energía y menor costo económico. Cumplir con estos 2 aspectos permitiría a esta tecnología reemplazar a las más antiguas que son más comúnmente utilizadas en la actualidad. La mayoría de los investigadores se ha enfocado en obtener mejores eficiencias energéticas de esta generación de celdas solares. En el caso de celdas solares que utilizan perovskita se ha logrado una eficiencia de hasta 23.2% e incluso se ha combinado la bR y TiO₂ con perovskita en donde la eficiencia obtenida por los autores aumentó hasta un 17% (Singh *et. al.*, 2021). La capacidad de la bacteriorodopsina como agente sensibilizador sobre TiO₂ se ha investigado de distintas formas. Un ejemplo es el uso de bacteriorodopsina natural y manipulada genéticamente como agente sensibilizante, en donde la segunda ha dado mejores resultados en términos de J_{SC} y V_{OC} (Singh *et. al.*, 2021). Utilizar puntos cuánticos es otra de las técnicas que se han utilizado para mejorar la eficiencia de estas celdas solares (V. Renugopalakrishnan, & B. Barbiellini, *et. al.*, 2014). Otro tipo de agentes dopantes se han probado sobre la bacteriorodopsina con el mismo objetivo como es el caso de Jeganathan *et. al.* (2019) que utilizó óxido de grafeno reducido (rGO) como recubrimiento de las nanobarras de TiO₂ con ambas cristalinidades rutilica y anatásica sensibilizadas posteriormente. Esto le proporcionó resultados positivos en la absorción, sensibilización y generación de corriente en sus celdas solares. En las investigaciones realizadas por otros autores el cambio de morfología se realiza como parte del experimento de síntesis hidrotermal. Las variables que toman en cuenta son la temperatura y el tiempo de crecimiento y la proporción de ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H₂SO₄) dependiendo de la fase cristalina que estén buscando.

2.11. Síntesis hidrotermal

El método hidrotermal es uno de los procesos de síntesis utilizados para el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de TiO₂, en el cual se lleva a cabo una reacción química a alta temperatura y presión. Para realizar el proceso es necesario preparar una solución precursora en la que es posible utilizar un componente alcalino como el NaOH y un ácido como el HCl

disueltos junto al precursor de titanio en agua. Para ambos métodos ocurren distintos mecanismos de reacción.

Durante el proceso de síntesis hidrotérmal en un medio ácido se llevan a cabo principalmente 2 reacciones químicas, una de hidrólisis y otra de condensación. Durante la hidrólisis del precursor de titanio con las moléculas de agua presentes en la solución como se observa en la **ecuación 19**. La ecuación química que ocurre durante la reacción de hidrólisis se observa a continuación.



Ecuación 19. Reacción de hidrólisis (N. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).

Durante la reacción de hidrólisis el precursor de titanio reacciona con las moléculas de agua que actúan como disolvente para producir $Ti(OH)_4$ además de iones de titanio Ti^{4+} . Estos iones reaccionan con átomos de oxígeno para formar monómeros de TiO_6 (N. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021). Como se observa en el segundo paso de la **figura 10** protones H^+ se enlazan con los monómeros TiO_6 . De esta forma los monómeros tienen grupos cargados positivamente ($-OH_2^+$) que pueden enlazarse más fácilmente con los demás monómeros (N. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).

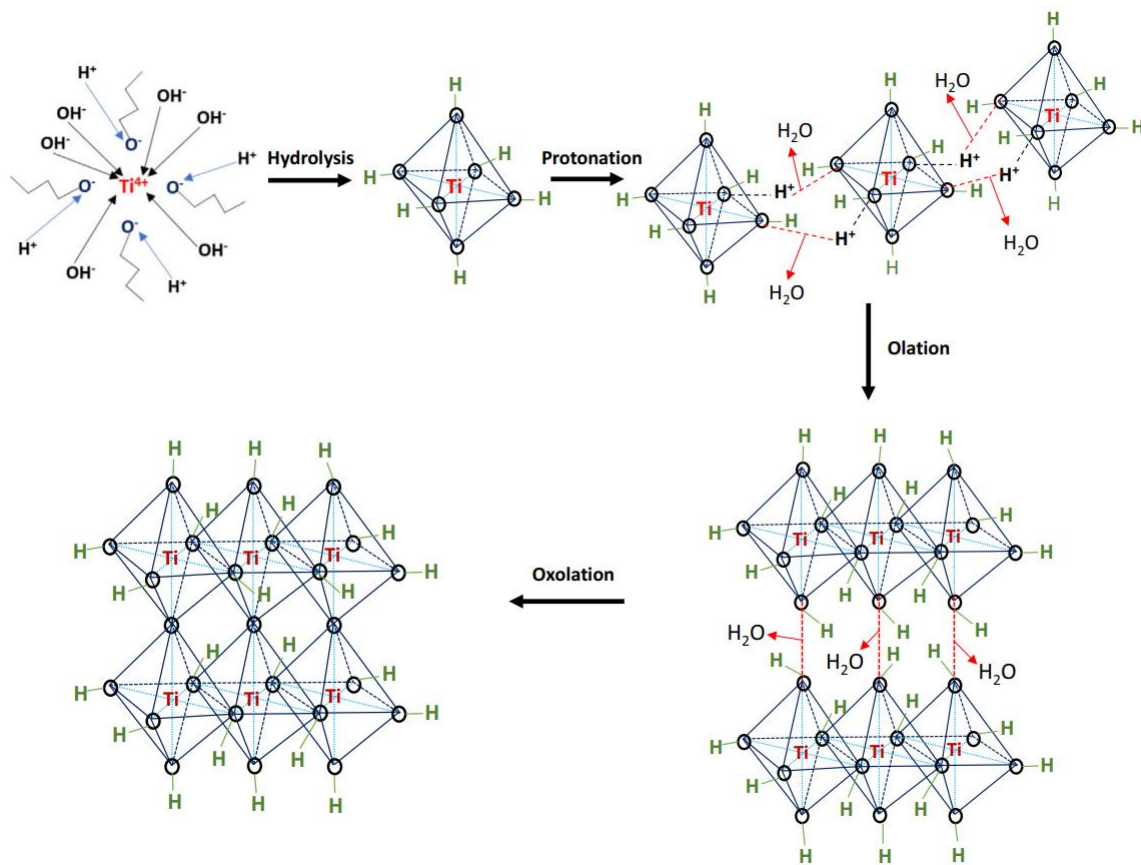
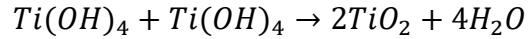


Figura 10. Procesos de hidrólisis, protonación, olación y oxolación (N. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).

El siguiente paso en el proceso de síntesis es la reacción de condensación, detallada en la **ecuación 20**, la cual se lleva a cabo en 2 procesos distintos donde los monómeros de TiO_6 se enlazan entre sí. Estos procesos se conocen como olación y oxolación. En la olación, la unión de las cadenas de monómeros se da por medio de los grupos OH^- y OH_2^+ formando enlaces Ti-OH como se observa en el tercer paso de la **figura 10**, donde se producen moléculas de agua producto de los átomos de hidrógeno que se desprenden de los monómeros de TiO_6 cuando estos se enlazan entre sí. La segunda reacción de condensación es la oxolación en donde se produce la adherencia entre cadenas de TiO_6 por medio de los mismos grupos OH^- como se muestra en el último paso de la **figura 10**. Es importante mencionar que la oxolación ocurre en la solución o en la interfase entre esta y los agregados sólidos ya formados. La unión entre cadenas se realiza por medio de puentes de oxígeno de la forma Ti-O-Ti entre los grupos de TiOH de ambas cadenas de monómeros (N. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021).



Ecuación 20. Reacción de condensación (N. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).

La nucleación de las nanobarras sobre el sustrato se comienza a dar en los bordes de grano del FTO luego de tener una concentración considerable de monómeros de TiO_6 en la solución precursora (Nguyen M. H. & Kim K. S. 2021). Sin embargo, la precipitación de los núcleos no se da exclusivamente en las fronteras de grano del FTO, sino que se puede dar igualmente en otros lugares de su superficie. A medida que las nanobarras crecen los monómeros tienden a precipitarse cada vez más en su superficie superior de las nanobarras ya formadas al ser una posición más favorable para ellos para precipitarse en lugar de introducirse entre las nanoestructuras colocarse en sus caras laterales o en los espacios libres del FTO. Aunque el crecimiento de las nanobarras al inicio del proceso de síntesis puede darse de forma desorganizada debido a la rugosidad de la superficie de FTO, este se corrige a medida que pasa el tiempo de reacción. Esto ocurre por la precipitación de cadenas de monómeros y nanobarras más pequeñas a las principales sobre su superficie superior además de la fusión de nanobarras adyacentes que crecen inclinadamente y chocan entre sí. Adicionalmente, se debe considerar el efecto de la fuerza de repulsión entre los iones cargados positivamente $-OH_2^+$ de los monómeros de TiO_6 . Esto produce que la reacción de oxolación entre las cadenas de monómeros se lleve a cabo más lentamente lo que hace que este ocurra preferentemente sobre el plano (110) en la dirección [001] además de alinear las nanobarras más pequeñas que se depositan de forma desordenada en la superficie superior de las nanoestructuras principales.

2.12. Parámetros del proceso de síntesis hidrotérmal de nanobarras de TiO_2

El proceso de síntesis hidrotérmal posee una serie de parámetros con los que se puede controlar el resultado obtenido de la síntesis. En la **figura 11** se presenta de una manera general el proceso de síntesis de nanobarras de TiO_2 sobre el FTO. Inicialmente se preparan la solución precursora y el vidrio conductor para luego introducir ambos dentro de un autoclave. Posteriormente con los parámetros del proceso definidos se realiza el crecimiento de las nanobarras. Por último se realiza la caracterización del precipitado.

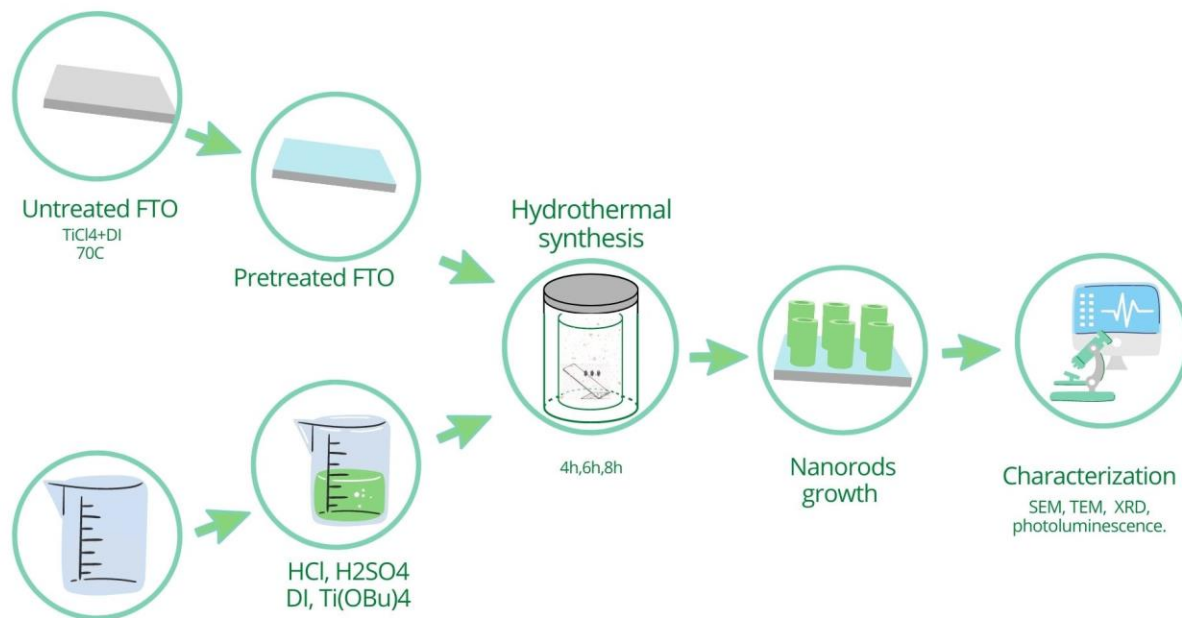


Figura 11. Esquema del proceso de síntesis hidrótermal de las nanobarras de TiO_2 (D. Zuñiga Rivera et. al., 2021).

A continuación, se describen estos parámetros y los efectos que tienen en el crecimiento de las nanobarras de TiO_2 :

- Precursor:

El precursor puede ser un compuesto químico como el butóxido de titanio IV o TBOT o nanopartículas. El precursor puede afectar las propiedades resultantes de las nanobarras sintetizadas como la morfología, dependiendo del reactivo que se use o del tamaño y cristalinidad de la nanoestructura utilizada. Sin embargo, su concentración dentro de la solución precursora juega un rol importante en la morfología resultante de las nanobarras sintetizadas. A medida que esta aumenta lo hace igualmente la velocidad de reacción con lo que se obtiene una mayor nucleación y crecimiento de las nanoestructuras. De esta forma, se producen nanobarras más largas y una distribución de estas a lo largo del área superficial más uniforme. En las **figuras 12 y 13** se pueden observar los efectos de la concentración del precursor de titanio o del tamaño de las nanopartículas, respectivamente. Las dimensiones de las nanobarras aumentan de acuerdo con el

incremento de la concentración y las dimensiones de las nanopartículas precursoras respectivamente.

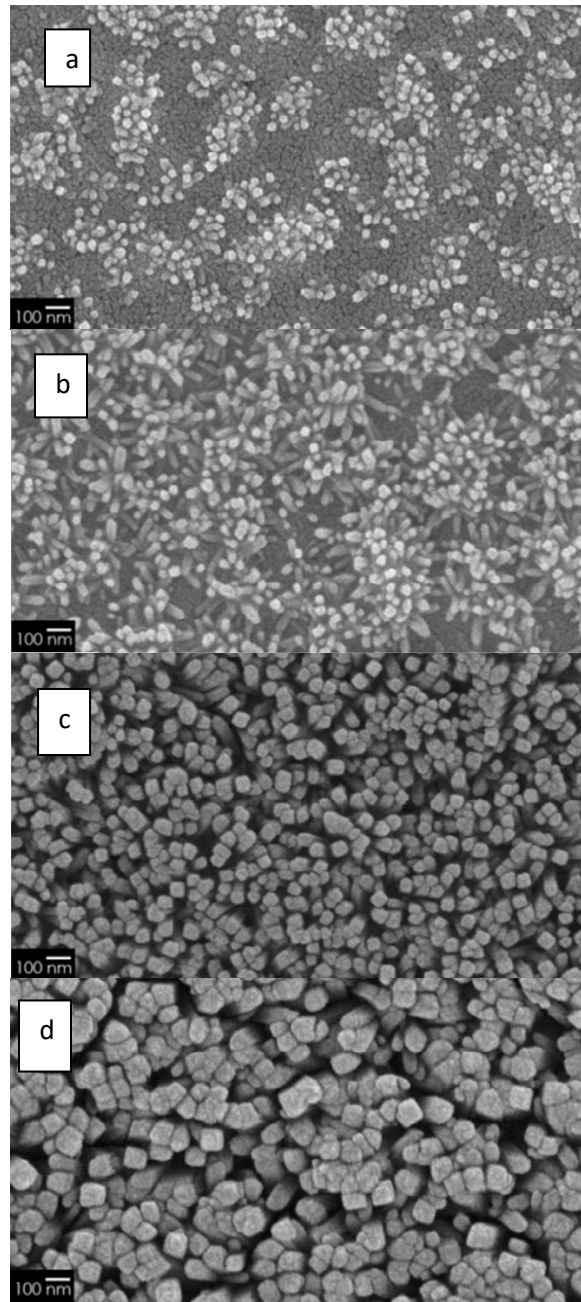


Figura 12. Efecto de la concentración de precursor en la morfología de las nanobarras a) 0.3%, b) 0.5%, c) 0.7% y d) 1% (P. Aschariya *et. al.*, 2019).

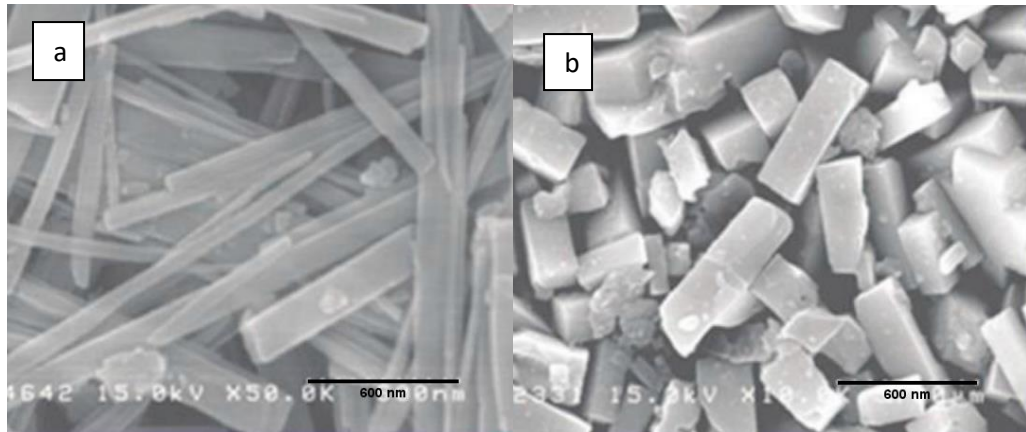


Figura 13. Efecto del tamaño de las nanopartículas utilizadas como precursor en la morfología de las nanobarras a) tamaño de NPs de 14 nm y b) tamaño de NPs de 100 nm (T. Gupta et. al., 2021).

- **Concentración del ácido:**

La concentración del ácido o base es de los factores más importantes en el proceso de síntesis al ser necesario un cierto nivel de acidez o basicidad de la solución precursora, dependiendo del tipo de síntesis hidrotérmal utilizada, para que se lleven a cabo las reacciones químicas involucradas. El ácido junto al precursor de titanio se separa por la reacción de hidrólisis con el agua, proporcionando los iones H^+ que luego servirán como los protones que reaccionan con los monómeros de TiO_6 durante la etapa de protonación del proceso de síntesis. Es necesario tener un control sobre la concentración del ácido al verse afectada la morfología y la fase cristalina resultante en las nanoestructuras. En el caso del medio ácido este debe ser suficiente para que se dé la precipitación de las nanoestructuras en el vidrio sustrato. Si la concentración es muy baja o alta el proceso de síntesis no se llevará a cabo.

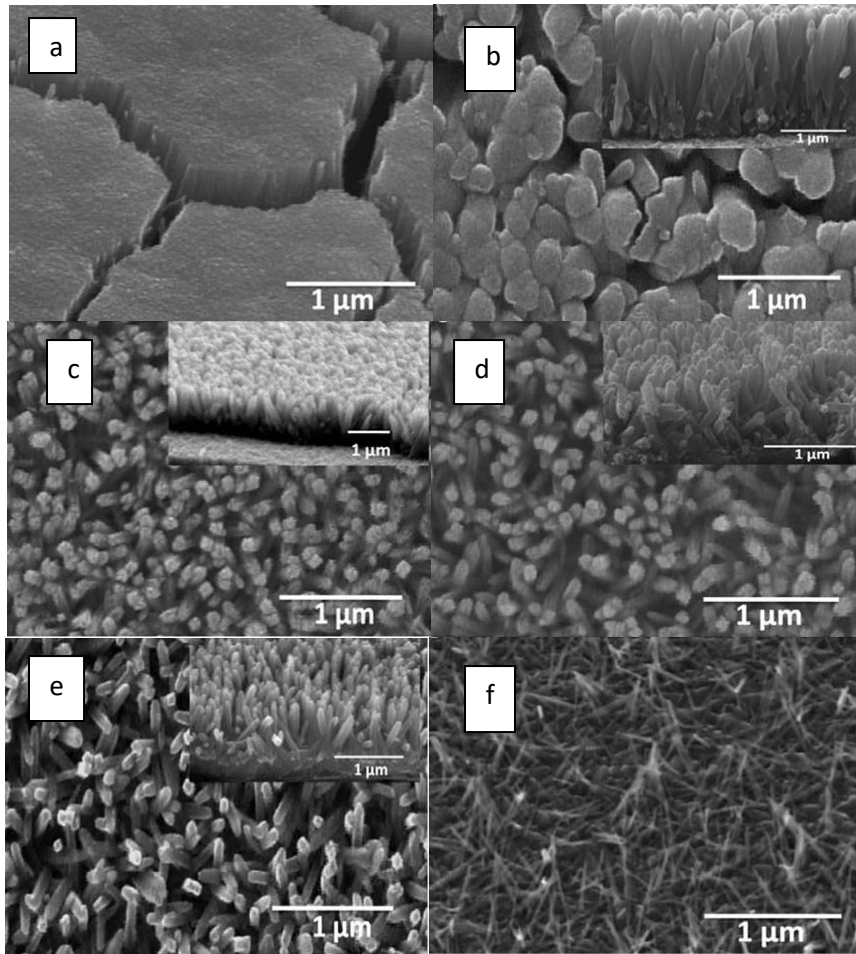


Figura 14. Efecto de la concentración del ácido dentro de la solución precursora en la morfología de las nanobarras para una proporción de a) 10 (HCl):20 (DI), b) 15 (HCl):15 (DI), c) 17 (HCl):13 (DI), d) 18 (HCl):12 (DI), e) 19 (HCl):11 (DI) y f) 20 (HCl):10 (DI) (M. Iraj *et. al.*, 2016).

- Temperatura de la reacción:

La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es uno de los principales parámetros del proceso al afectar la cristalinidad y la morfología de las nanoestructuras sintetizadas. La velocidad de la reacción de hidrólisis del precursor de titanio que ocurre durante el proceso, la nucleación y el crecimiento de las nanoestructuras son directamente proporcionales al aumento de temperatura. La formación de nanoestructuras ocurre dentro de un rango de temperatura entre 110°C hasta los 200°C. Al aumentar la temperatura se tiende a obtener una distribución más uniforme y nanobarras de mayor longitud como se observa en las **figuras 15a-f**. Sin embargo, si la temperatura se

aproxima a los 200°C se obtienen nanoestructuras tridimensionales como lo son las nanoflores o las dendritas. Aun así, esto no solamente depende de la temperatura de reacción por lo que en algunos estudios han sintetizado nanobarras a temperaturas muy altas ajustando los otros parámetros. Como se menciona anteriormente la temperatura no solamente afecta la morfología de las nanoestructuras, sino que también su cristalinidad. Debido al aumento en la velocidad de reacción y en el efecto que tiene la temperatura en la solución se obtiene una estructura de mayor cristalinidad. Con el cambio en la cristalinidad también cambia el rango de la banda prohibida del TiO₂, pudiendo absorber de esta forma un mayor espectro de radiación.

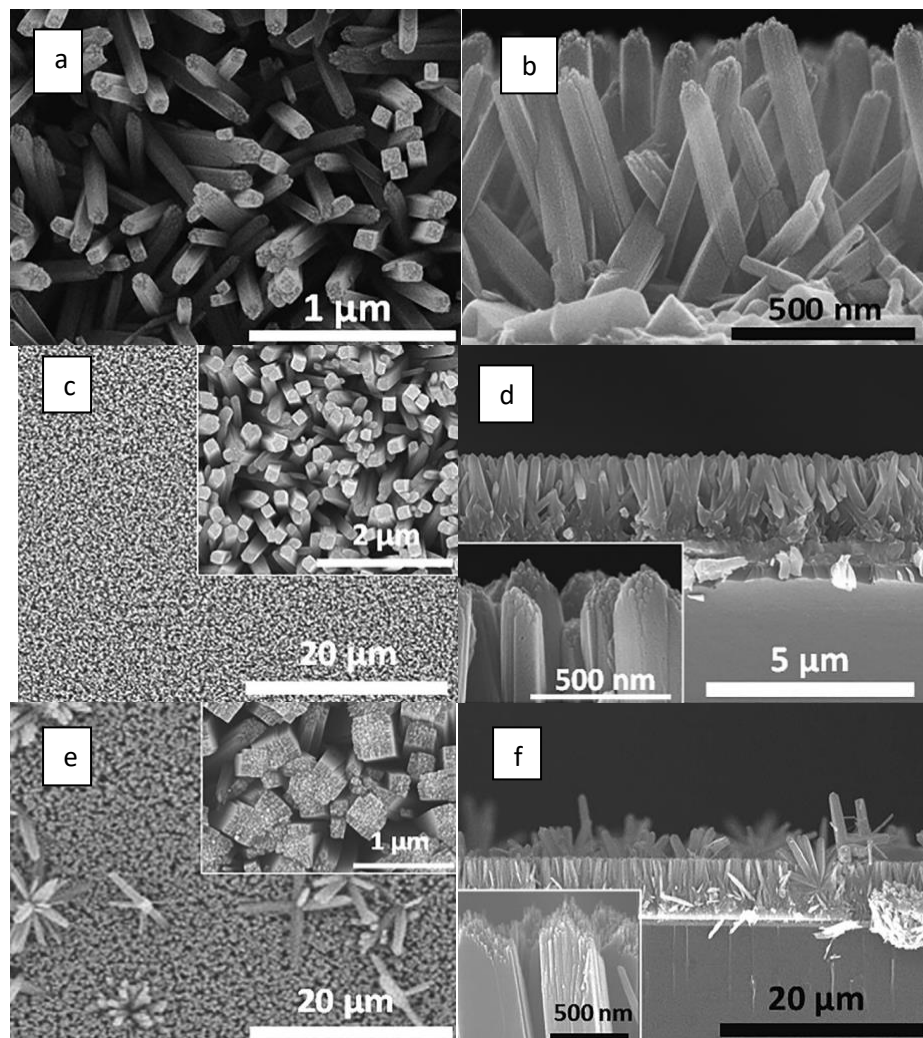


Figura 15. Efecto de la temperatura en la morfología de las nanobarras a) y b) 150°C, c) y d) 170°C y e) y f) 190°C (M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).

- Posición de los sustratos:

La posición de los vidrios sustratos dentro del autoclave influye en la morfología de la nanoestructura resultante luego del proceso de síntesis. Generalmente estos se colocan con una inclinación de 45° apoyados en las paredes del recipiente de teflón con su cara conductora viendo hacia arriba o hacia abajo. En el primer caso es posible que se dé el crecimiento de otro tipo de nanoestructuras como lo son las nanoflores y dendritas tridimensionales en la superficie superior de las nanobarras sintetizadas sobre el sustrato como se observa en la **figura 16b**. Esto ocurre por la precipitación de iones de titanio o clusters ya formados sobre la capa de nanobarras a medida que pasa el tiempo de síntesis. En estos puntos se tienen nuevos sitios de nucleación en los que se da el crecimiento de este tipo de nanoestructuras.

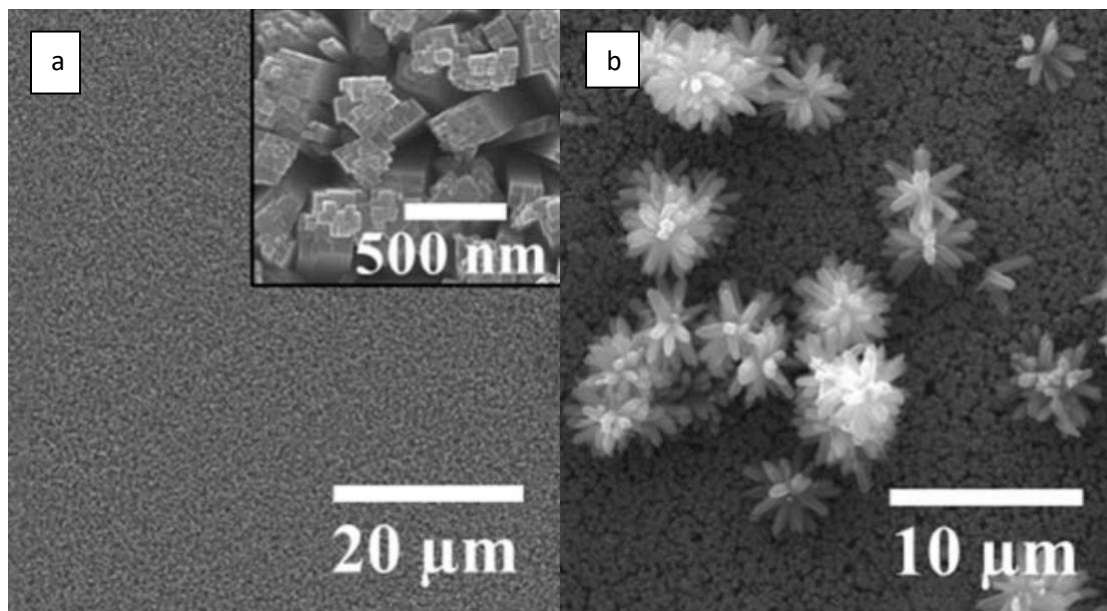
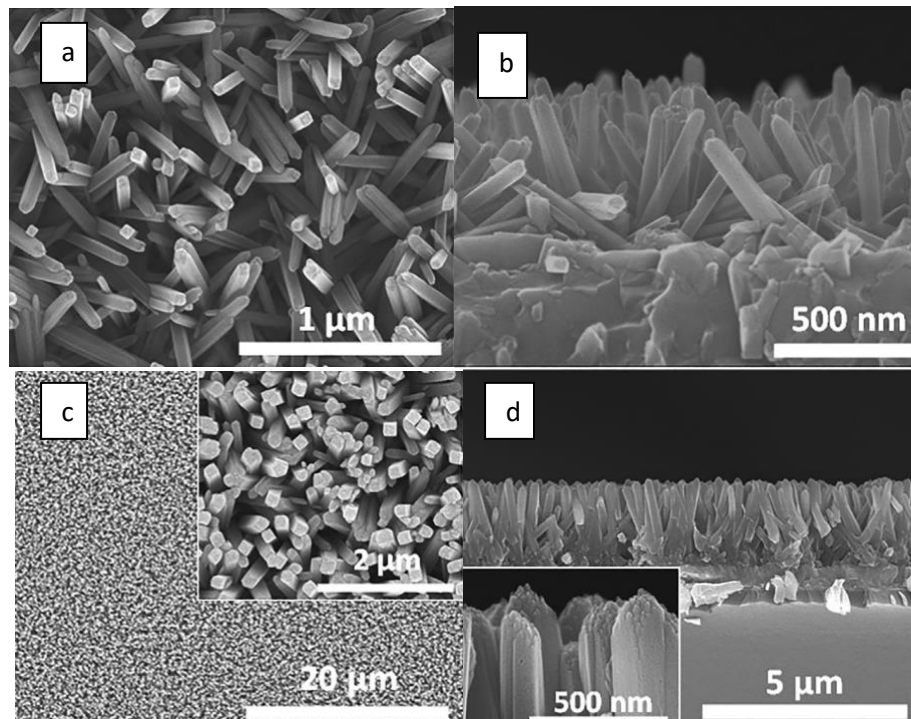


Figura 16. Efecto de la orientación de la cara conductora del vidrio dentro del autoclave durante el proceso de síntesis con a) cara conductora orientada hacia abajo y b) cara conductora orientada hacia arriba (S. Dey, & S. C. Roy, 2021).

- Tiempo de la reacción:

El tiempo en el que ocurre la nucleación y crecimiento de las nanoestructuras influye directamente en la morfología obtenida en las nanobarras. De acuerdo con la forma de

crecimiento que tienen las nanobarras, ya sea por los planos cristalinos preferentes para el crecimiento o el uso de sales o componentes que propician la orientación axial, entre más tiempo de reacción se le dé al proceso de síntesis se obtendrán nanobarras de mucho mayor longitud respecto a su circunferencia. Aun así, como se observa en las **figuras 17a-f** las nanobarras crecen en ambos sentidos prefiriendo la dirección axial. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el crecimiento no solamente depende del tiempo, sino que también influye la concentración del precursor de titanio. Si este último se consume completamente la nanoestructura no seguirá creciendo por lo que el proceso de síntesis terminaría en ese momento sin importar cuanto tiempo más se mantengan las muestras a alta temperatura. Por este motivo, es necesario proporcionar a la solución con una cantidad adecuada de precursor de titanio o se debe cambiar esta en determinado periodo si se desea sintetizar nanoestructuras de mayores dimensiones. Aun así, este es un parámetro que depende de la temperatura de reacción y las concentraciones del precursor y los disolventes al poder aumentar o disminuir en función de cómo se hayan ajustado los demás.



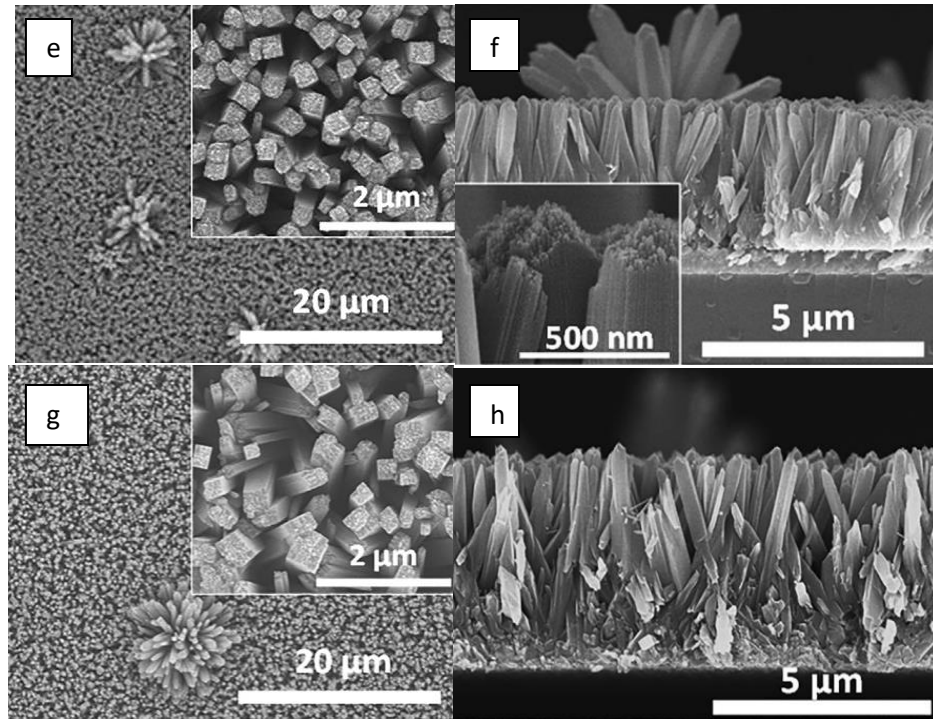


Figura 17. Efecto del tiempo de reacción en la morfología de las nanobarras a) y b) 8 horas, c) y d) 12 horas, e) y f) 16 horas y g) y h) 20 horas (M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021).

- Temperatura de recocido:

Luego de completar el proceso de síntesis es posible aplicar un tratamiento térmico de recocido con el objetivo de modificar la morfología, la estructura cristalina o las propiedades de la nanoestructura conseguida. Dependiendo de la temperatura a la que se haga el recocido se han observado distintos efectos en las nanobarras de TiO₂. La fase cristalina del TiO₂ puede cambiar con el aumento de la temperatura de recocido. Entre los 400°C y 600°C se presenta la transformación de anatasa a rutilo en el TiO₂, incluso a mayor temperatura la morfología puede cambiar de nanobarras a nanopartículas (T. Gupta *et. al.*, 2021). Otro efecto de la temperatura de recocido es el crecimiento de nanoestructuras sobre la capa de nanobarras sintetizada anteriormente. A partir de los 300°C inicia la formación de nanoestructuras hasta los 600°C donde la morfología adopta una forma similar a nanoflores como se observa en las **figuras 18a-c** (T. Gupta *et. al.*, 2021). Se han estudiado otras consecuencias de la temperatura de recocido en las nanobarras de TiO₂ como lo es la mejora en cristalinidad a los 500°C o de la eficiencia de la celda hasta los 400°C (T. Gupta *et. al.*, 2021).

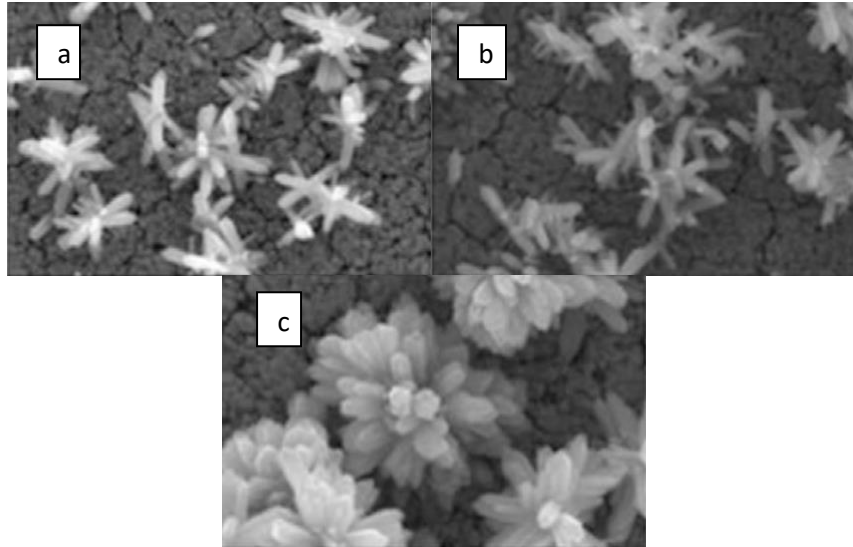


Figura 18. Efecto de la temperatura de recocido en la morfología de las nanobarras. las temperaturas de recocido son a) 300°C, b) 500°C y c) 600°C (T. Gupta et. al., 2021).

3. Materiales y métodos

3.1 Síntesis de las nanobarras de TiO₂

Inicialmente es necesario sintetizar las nanobarras de TiO₂ que se utilizarán para la construcción de la celda solar. Lo primero que se realiza es la limpieza de los vidrios conductores y el recipiente de teflón del autoclave en el que se introducen los cristales. En el caso de los vidrios se cortan rectángulos de vidrio de 1.5x2 cm. El vidrio se lava con agua desionizada y jabón, e isopropanol, seguido por un secado con aire comprimido. Luego se sonicán en acetona con su cara conductora hacia arriba 2 minutos. La comprobación de la cara conductora se realiza utilizando un multímetro. Al completarse el proceso ultrasónico se extraen los vidrios, se lavan con isopropanol y se secan de nuevo con aire comprimido y se verifica que no hubiera ningún tipo de suciedad sobre ellos. La activación de la capa de FTO se realiza sumergiendo los vidrios en ácido nítrico (HNO₃) de nuevo con su cara conductora hacia arriba por otros 2 minutos. Una vez completada la activación, los vidrios se lavan con agua destilada e isopropanol para secarlos con aire comprimido. Por último en la preparación de los vidrios se lleva a cabo una inspección visual para determinar que estuvieran completamente limpios. Si se encuentran manchas o partículas en la superficie del vidrio es necesario realizar el procedimiento de limpieza nuevamente. En caso contrario, se colocan los vidrios con su superficie conductora hacia arriba sobre una superficie limpia y se cubren para evitar que se contaminen.

La limpieza del autoclave se realiza llenando el recipiente de teflón con una solución agua regia preparada con ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃) con una proporción de 3:1. Se deja reposar por un periodo de 3 a 4 horas o hasta que su interior estuviera completamente limpio. Cuando se determina que el recipiente de teflón está limpio se lava el recipiente con agua y jabón, agua destilada e isopropanol y se seca con aire comprimido.

La preparación de la solución precursora para la síntesis hidrotérmal se lleva a cabo inicialmente mezclando agua destilada, ácido clorhídrico (HCl), butóxido de titanio IV y ácido sulfúrico en proporciones que variaron entre las distintas muestras. Posteriormente en las demás muestras se deja de agregar ácido sulfúrico a la mezcla precursora y se sustituye por ácido clorhídrico. La solución precursora se mezcla en el agitador magnético por 10 minutos. Los vidrios conductores

limpios se introducen en el recipiente de teflón con su cara conductora orientada hacia arriba o abajo dependiendo del caso y luego se vierte la solución precursora en su interior. Se cierra el recipiente de teflón y se introduce en el contenedor metálico del autoclave. Este segundo envase metálico se cierra herméticamente con la ayuda de una prensa. El autoclave se colocó en un horno eléctrico precalentado a la temperatura de síntesis y se deja dentro de él por 2, 4 o 6 horas. Al pasar el tiempo de crecimiento se extrae el autoclave y se enfría en un recipiente metálico con agua en reposo. Durante el enfriamiento del autoclave cada vez que el agua se calienta se realiza el cambio del agua por agua a temperatura ambiente hasta que el autoclave se termine de enfriar. Luego del enfriamiento se abre el autoclave y se extrae la solución precursora con una pipeta. El recipiente de teflón abierto permanece en reposo por un corto periodo de tiempo a temperatura ambiente. Posteriormente, se extraen las muestras y se lavan delicadamente con agua destilada e isopropanol. Finalmente, se secan las muestras con aire comprimido. En la **tabla 2** se presenta un resumen de los parámetros utilizados para la síntesis de las muestras TNR 10, TNR 11, TNR 12, TNR 13, TNR 14, TNR 15, TNR 16, TNR 17, TNR 18, TNR 19, TNR 20 y TNR 21.

Tabla 2. Parámetros de síntesis utilizados y sus resultados dimensionales de las nanobarras.

Muestra	Volumen total (ml)	Volumen HCl (ml)	Volumen H ₂ SO ₄ (ml)	Volumen TBOT (ml)	Proporción	Temperatura del horno (°C)	Tiempo (h)	Posición	Selección para celda solar
TNR 10 y TNR 11	60	26.62	3.37	1.5	-	180	4	Abajo	No
TNR 12	60	30	0	3	1:1	150	4	Arriba	No
TNR 13	60	30	0	3	1:1	150	4	Abajo	Si
TNR 14	60	30	0	1	1:1	150	4	Arriba	No
TNR 15	60	30	0	1	1:1	150	4	Abajo	Si
TNR 16	60	30	0	1	1:1	150	2	Arriba	No
TNR 17	60	30	0	1	1:1	150	2	Abajo	Si
TNR 18	60	45	0	1.5	1.5:1	150	4	Abajo	No
TNR 19	60	45	0	1.5	1.5:1	150	4	Abajo	No
TNR 20	60	30	0	1-1.5	1:1	150	6	Abajo	Si
TNR 21	60	30	0	1-1.5	1:1	150	6	Abajo	No

3.2. Caracterización de las nanobarras

La morfología de las nanobarras se caracteriza utilizando un microscopio SEM Hitachi TM3000. Las imágenes que se obtuvieron corresponden a las vistas superior y transversal de las nanobarras sintetizadas. El largo y el diámetro de las nanobarras de cada experimento se determina utilizando el programa ImageJ, obteniendo el promedio de 30 medidas.

La composición química y la fase cristalina que presentan las nanobarras sintetizadas se obtienen por medio Difracción de rayos X (XRD) en un rango de ángulos entre 10° a 80° y un ángulo de paso de 0.02° . Los resultados se procesan en el software HSCORE. Por último, se elaboran las gráficas de difracción utilizando el programa Origin.

La estructura electrónica de las muestras se determina combinando espectroscopia de transmitancia ultravioleta visible y fluorescencia para las muestras TNR 11, TNR 13, TNR 15, TNR 17, TNR 20 TNR 20. Se usa un vidrio conductor limpio como blanco. La transmitancia UV-vis se realiza con un espectrómetro Thermo Scientific Evolution 220. El equipo se calibra con una medición a un patrón. El rango de longitudes de onda en el que se realiza el ensayo es desde los 380 nm hasta los 800 nm aun paso de 1 nm. Se realizan 3 mediciones en la cara conductora de cada muestra, una en el centro y en los extremos derecho e izquierdo. La fotoluminiscencia se realiza con un espectrofluorímetro FluoroMax fabricado por Horiba Scientific. Los ejemplares se montaron con un ángulo de 30° . Los parámetros que permanecieron constantes para cada muestra fueron la longitud de onda de 330 nm y el rango de longitudes considerado, entre 345 nm y 600 nm. La variable que se ajustó para cada muestra fue el Slit. Para la probeta TNR 11 se utilizó un Slit de 3, en la TNR 13 este fue de 3, en la TNR 15 se obtuvo un mejor resultado con uno de 4, para la TNR 17 se utilizaron unos valores de 3 y 5, para la TNR 20 se seleccionó un Slit de 5 y para el vidrio conductor este fue de 3.

3.3. Construcción de celdas solares

La construcción de la celda solar sigue los protocolos reportados en el artículo de B. D. Bruce, & C. Villarreal, *et. al.*, 2022. Para ensamblar la celda solar es necesario preparar todos sus componentes previamente. Las muestras sintetizadas anteriormente que tenían su cara conductora orientada hacia abajo fueron seleccionadas para servir como uno de los

contraelectrodos en donde se depositó la proteína como se observa en la **tabla 2**. Para estas muestras es necesario remover la capa de TiO₂ en uno de los bordes de la cara conductora y en su totalidad en el lado contrario previamente a el ensamble de la celda solar. Esto se realiza remojando estas secciones con ácido nítrico por lapsos de 10 a 30 segundos para luego haber lavado estas secciones con agua destilada e isopropanol y secado con aire comprimido. En el caso de no haber conseguido remover las nanobarras con el ácido es necesario utilizar una herramienta metálica como un bisturí con el que se raspa la superficie hasta haber conseguido mostrar solamente la superficie del vidrio. Un área fotoactiva de 0,6-0,8 cm² se define sobre las nanobarras usando Polidimetilsiloxano (PDMS) como pasivante. Se procede a depositar 30 µl de bR con una concentración de ~50 µM en el centro de la muestra (B. D. Bruce, & C. Villarreal, *et. al.*, 2022).

Para el contraelectrodo se utilizan vidrios con FTO, con agujeros taladrados para inyectar el electrolito pasivados previamente con PDMS a excepción de uno de sus bordes y con área activa circular de aproximadamente 1 cm². Una capa de PEDOT/CNT se deposita por medio de electropolimerización en un área de aproximadamente 1 cm² con una densidad de corriente de $J=0.2 \text{ mA/cm}^2$, usando la corriente I obtenida con la **ecuación 21** donde J es la densidad de corriente y A el área geométrica del electrodo.

$$I = J * A$$

Ecuación 21. Corriente eléctrica.

Con J como la densidad de corriente y A el área superficial. Para la electropolimerización del PEDOT/CNT se usa en electrodo de platino previamente limpiado con piranha y un electrodo de referencia Ag/AgCl_{3M KCl}. Una mezcla de EDOT/CNT que se tenía preparada anteriormente se le sonica antes de introducirla a un reactor donde se cubre la superficie conductora circular de los vidrios conductores y sin mojar los lagartos del potenciómetro. Los vidrios conductores se conectan a una terminal del potenciómetro junto a un electrodo de referencia y otro electrodo de platino y se introducen en el reactor. Por un periodo de 20 minutos se realiza la deposición del PEDOT/CNT en el contraelectrodo, midiendo con el potenciómetro el OCP en mV y el voltaje de referencia. Los nanotubos de multicapas de carbono (MWCNT) se adquirieron de la página

CheapTubes.com (SKU #030106). Los electrodos de PEDOT/CNT se electropolemimerizaron con una dispersión de agua, SDS como surfactante en el CMC (CMC=8.2mM) y MWCNT con una concentración en masa del 0.35%. La emulsión de SDS/CNT se sonicó antes y después de la adición de 10 mM del monómero EDOT. La dispersión se depositó sobre la superficie del electrodo por medio de las condiciones galvanostáticas proporcionadas por un Potenciostato Autolab. Como electrodo y contraelectrodo se utilizó vidrio conductor y papel de platino respectivamente. Adicionalmente como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl (KCl 3.0 M). Los parámetros utilizados para la electropolimerización fueron una densidad de corriente de 1 mA/cm², un voltaje límite de 1.9 V por un periodo de 240 s y una densidad de carga de aproximadamente 120 mC/cm². Una vez completado el proceso de deposición de PEDOT:SDS:MWCNT se procede a lavar los electrodos con agua desionizada (B. D. Bruce, & C. Villarreal, *et. al.*, 2022).

Para el electrolito de HQ/BQ es necesario medir 0.07820g del primero, 0.01560g del segundo y 0.024g de Tetrabutilamonio Perclorato (TBAP). En el caso del electrolito en gel a estas cantidades se le adiciona 2.12g de Polietilenglicol (PEG). Para ambos casos de electrolito en estado líquido y gel se prepara un total de 7 ml.

Antes de armar las celdas solares se procede a calibrar el simulador solar utilizando su celda de referencia. Lo primero que se realiza es encender el simulador solar por un lapso de 30 minutos para que se establezca la lámpara con el controlador de luz cerrado. Luego de este periodo se conecta el medidor de potencia y temperatura a la celda de referencia y se abre completamente el controlador de luz. Posteriormente se ajusta la altura de la fuente de luz hasta que el equipo mida una intensidad de 1 SUN. Adicionalmente se mide la temperatura en ese punto. Una vez se obtiene el valor de referencia se cierra el controlador de luz y se ajusta la altura de los soportes donde se colocan las celdas solares para realizar sus mediciones. La altura de las celdas solares se ajusta de tal manera para que coincidiera con la altura marcada en la celda de referencia.

La celda solar se ensambla juntando el fotoánodo de nanobarras de TiO₂ impregnadas con bR con el contraelectrodo de PEDOT/CNT. La sujeción de ambos vidrios se realiza con un par de prensas pequeñas. Posteriormente se adiciona el electrolito, primero líquido y luego su forma en gel hasta que se asegura de que el espacio entre los contraelectrodos estuviera lleno y sin burbujas de aire. Por último, se conecta la celda al potenciómetro asegurándose de que el circuito

cerrara apropiadamente midiendo la corriente de uno de los lagartos hacia el vidrio conductos contrario para las 2 conexiones. Con el programa del potenciómetro se realizan medidas de voltaje, corriente, impedancia y el desempeño de cada celda en ciclos de luz y oscuridad. Para obtener las curvas I-V, espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS) y el deterioro del voltaje de circuito abierto (OCVD) de las celdas solares evaluadas se utilizó el Potenciostato Autolab. Los parámetros utilizados para la determinación de la curva I-V son un rango de voltaje de 0.2 V hasta -0.8 V y una razón de medición de 0.5 V/s. El espectro del EIS se obtuvo en condiciones de iluminación en un rango de frecuencia desde 10-1 Hz hasta 105 Hz. El voltaje de polimerización para la determinación del OCVD es de una amplitud de 10 mV. El ajuste de las curvas EIS se realizó de forma iterativa utilizando el software Microsoft Office Excel hasta obtener un error menor al 10% (C. C. Villareal, A. Mulchandani, *et. al.*, 2022). Para esta última medición se realizaron primero 6 ciclos para las muestras TNR 13 y TNR 15 y luego 3 ciclos para los ejemplares TNR 17 y TNR 20. El cambio de luz y oscuridad en los ciclos se realiza manualmente al cerrar y abrir la fuente de luz del simulador solar cada 2 minutos.

4. Resultados y análisis

4.1 Síntesis hidrotermal de nanobarras

Los resultados de la síntesis de las nanobarras, la longitud y el diámetro promedio de las resultantes se presentan en la **tabla 3**. En la mayoría de los casos se obtuvieron resultados positivos al producirse algún precipitado sobre los vidrios conductores. Solamente en las muestras TNR 18 y TNR 19 no se obtuvo ningún tipo de nanoestructura sintetizada.

Tabla 3. Resultados obtenidos de la síntesis de las nanobarras de TiO₂ (Fuente: Elaboración propia).

Muestra	Resultado	Longitud (µm)	Diámetro (nm)
TNR 10	Positivo	No determinado	No determinado
TNR 11	Positivo	No determinado	No determinado
TNR 12	Positivo	No determinado	No determinado
TNR 13	Positivo	No determinado	No determinado
TNR 14	Positivo	5.590±0.236	345.285±66.559
TNR 15	Positivo	6.593±0.2124	272.047±29.184
TNR 16	Positivo	4.466±0.2482	278.430±39.423
TNR 17	Positivo	4.292±0.0950	322.216±54.531
TNR 18	Negativo	No determinado	No determinado
TNR 19	Negativo	No determinado	No determinado
TNR 20	Positivo	11.470±0.2985	336.540±48.867
TNR 21	Positivo	9.065±0.3435	379.424±71.967

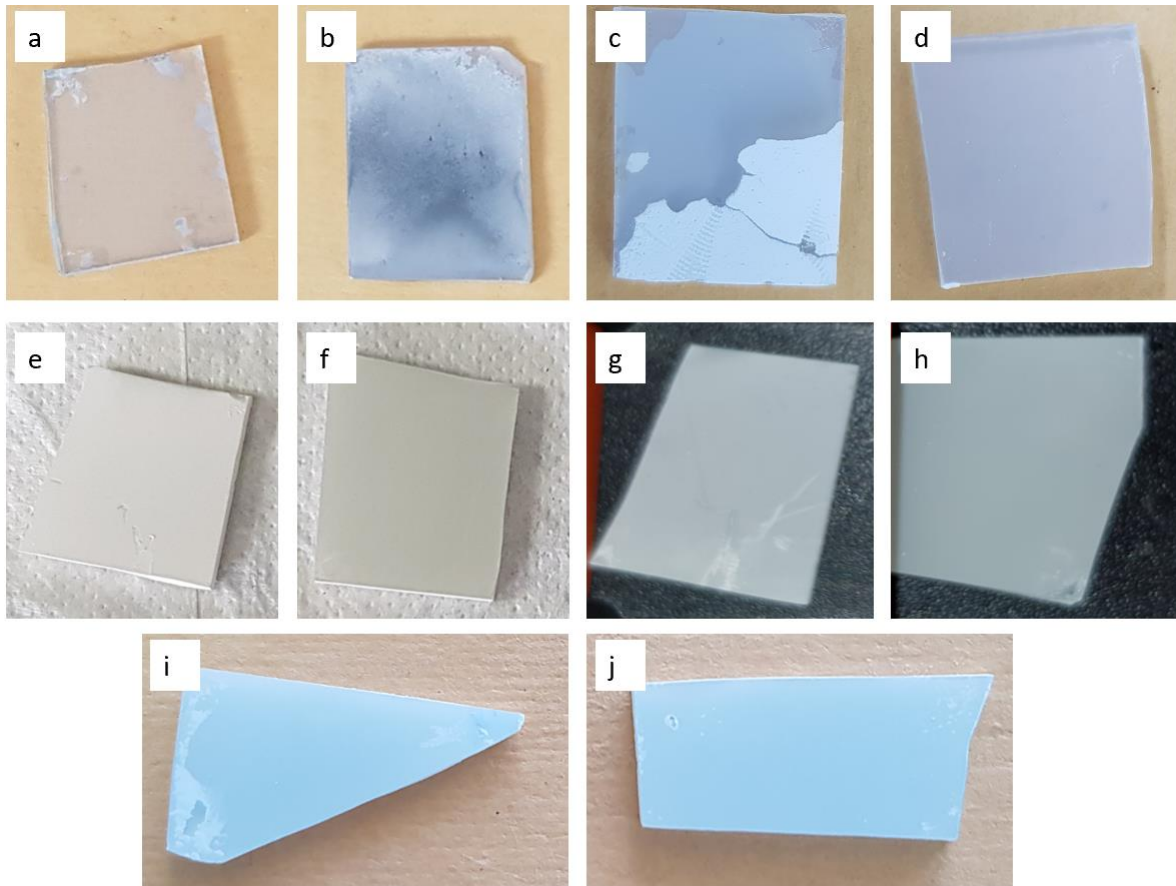


Figura 19. Resultados de síntesis de las muestras de izquierda a derecha descendiendo a) TNR 10, b) TNR 11, c) TNR 12, d) TNR 13, e) TNR 14, f) TNR 15, g) TNR 16, h) TNR 17, i) TNR 20, j) TNR 21 (Fuente: Elaboración propia.).

Como se observa en la **figura 19a** la capa sintetizada de nanobarras de la muestra TNR 10 desprendido significativamente de la superficie del vidrio conductor. Por otro lado, sobre la superficie de la muestra TNR11, observada en la **figura 19b**, aún permanece la capa de precipitado de TiO_2 . La TNR11 presenta una coloración oscura en su superficie que puede ser producto de la oxidación del TiO_2 durante el proceso de síntesis. El recipiente metálico del autoclave debe estar cerrado firmemente para proporcionar un ambiente aislado para el proceso de síntesis en donde no se pueda contaminar la solución precursora o los vidrios conductores. Durante la síntesis de las muestras TNR 10 y TNR 11 es posible que este no fuera el caso, dejando que el interior del autoclave se contaminara. Aunque ambas muestras presentan algún deterioro en la capa de nanobarras en la TNR 11 no se da el desprendimiento que ocurre en la TNR 10.

Dentro de los cambios en los parámetros del proceso de síntesis que se realizaron para las muestras TNR 12 y TNR 13, observadas en las **figuras 19 c y d**, se encuentran el cierre correcto del autoclave antes de introducirlo al horno y la eliminación del H_4SO_2 de la solución precursora. Con el primer cambio eliminó la presencia de oxígeno dentro del autoclave lo que ocasionó que la capa de nanobarras no presentara residuos oscuros. Por otro lado, al no adicionar H_4SO_2 a la solución precursora, esta permaneció incolora e inodora luego del proceso de síntesis. El efecto que este cambio pudo tener en la solución precursora es un cambio en su pH y su constante dieléctrica. El efecto que estos factores tienen en el proceso de síntesis es principalmente la fase resultante del TiO_2 y la velocidad de reacción (T. Gupta *et. al.*, 2021). En estas muestras 12 y 13 se observó un desprendimiento de la capa de nanobarras de TiO_2 luego del proceso de lavado con agua destilada e isopropanol por un problema de adherencia al vidrio conductor. Esto se debe a una sobresaturación de nucleación del compuesto en la interfase entre el FTO del vidrio conductor y la capa de nanobarras. Otro factor que puede afectar en el desprendimiento de la capa de nanobarras es el choque térmico ocasionado por su extracción del autoclave y su exposición al agua a temperatura ambiente. La contracción dimensional que sufren las nanobarras producto del drástico cambio de temperatura, provocan esfuerzos internos considerables que producen la falla del material y su posterior desprendimiento del sustrato. Esto junto a la presión de los fluidos que inciden en la muestra puede influir en la poca adherencia presentada en estas muestras. Sin embargo, a diferencia de las muestras TNR 10 y TNR 11 se puede observar una coloración opaca en el vidrio conductor lo que puede indicar que aún se puede tener presencia de alguna nanoestructura en su superficie.

Para solucionar el problema de adherencia observado en las muestras TNR 10-13 se redujo el volumen de butóxido de titanio IV agregado a la solución precursora para así reducir la sobresaturación de nucleación en la interfase entre el FTO del vidrio conductor y la capa de nanobarras. Adicionalmente, se modificó el procedimiento de extracción de las muestras del autoclave y su secado para disminuir el choque térmico que estas sufren y la presión del agua destilada que cae sobre las muestras. Como se observa en la **Figura 19d-e**, estas modificaciones solucionaron el problema de adherencia al permanecer estas con su capa de nanobarras luego del lavado y secado. Los defectos superficiales que se pueden observar en las imágenes se deben a la manipulación de la muestra para sacarla del autoclave, lavarla, secarla y guardarla, al ser los lugares por donde se sujetaron con pinzas de teflón.

4.2. Caracterización de morfología por SEM

En la **figura 20** se pueden observar las micrográficas SEM analizadas en este estudio. Tras definir la concentración de precursores en la solución para síntesis hidrotérmica se investigó la orientación de la cara conductora del vidrio sustrato con la que se introducen al autoclave, una hacia arriba y otra hacia abajo. Esto se aplicó para las muestras TNR 12, TNR 13, TNR 14, TNR 15, TNR 16 y TNR 17. Los resultados de la variación entre la orientación de la cara conductora se pueden observar mejor con las imágenes obtenidas con el microscopio SEM. Las **figuras 20 a, b, e y f** presentan los resultados de la síntesis con la cara conductora de los vidrios orientados hacia arriba dentro del autoclave. En estas se observan estructuras dendríticas tridimensionales en la superficie de la capa de nanobarras. La aparición de estas nanoestructuras se debe a la deposición y crecimiento de nanoflores en la superficie superior de la capa de nanobarras presente a medida que se precipitan hacia el fondo del autoclave (M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021). Las **figuras 20 c, d, g y h**, se presentan los resultados de las muestras en las que se depositan las nanobarras con el lado conductor hacia abajo donde se reduce la presencia de nanoflores. Las nanoflores presentes en este segundo grupo de muestras se puede deber a la adherencia de algunas de ellas que se formaron cerca de la superficie de la capa de las nanobarras o de su crecimiento a partir de los monómeros y nanobarras más pequeñas que se depositaron en estas secciones. El punto de adherencia, así como las fuerzas de repulsión causadas por las cargas electrónicas de las cadenas de monómeros influyen en que el crecimiento en este punto no se haya dado con una dirección axial, sino que en direcciones aleatorias.

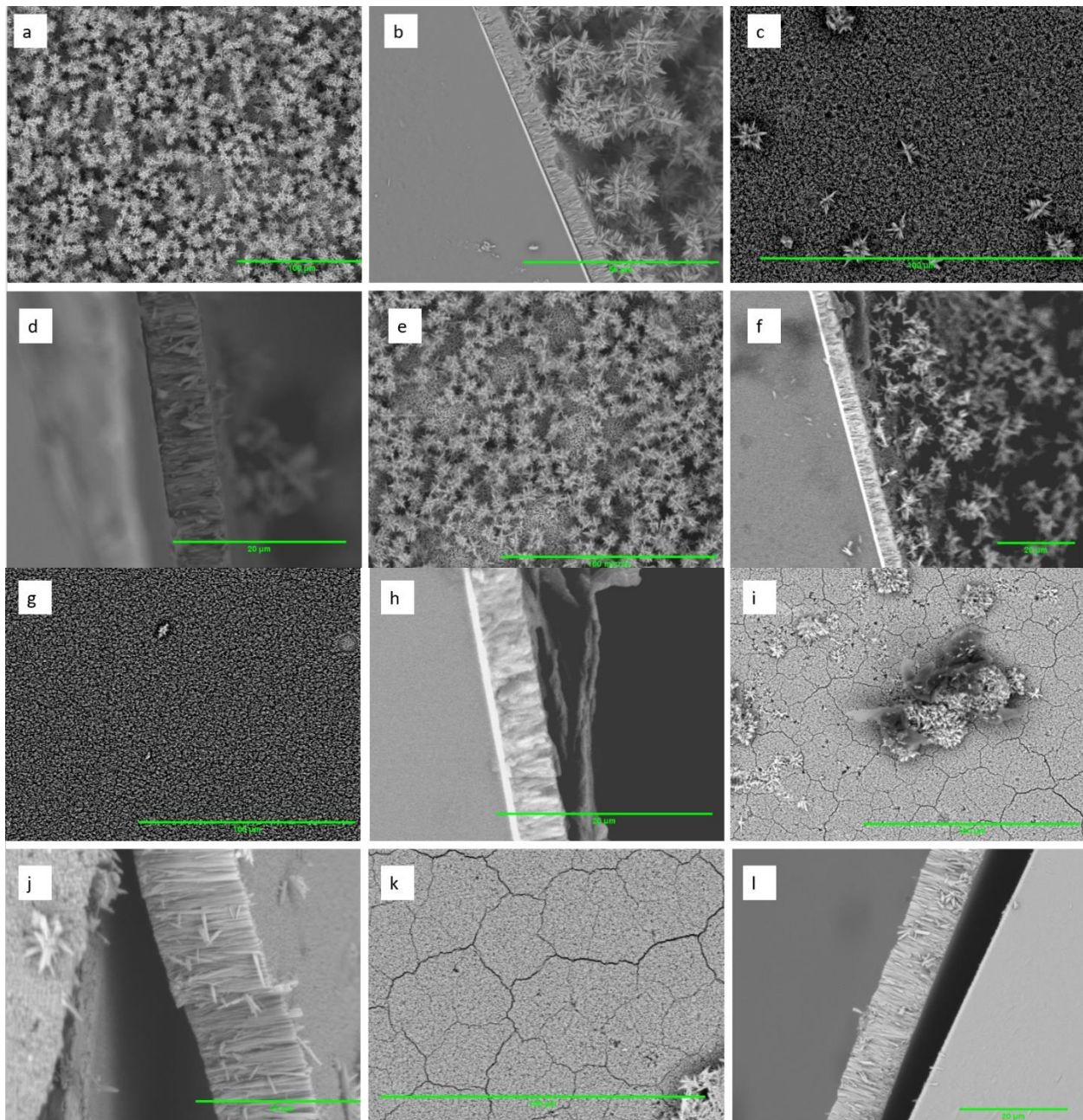


Figura 2021. Imágenes SEM de las nanobarras sintetizadas con una escala de 100 μm para las vistas superiores y 20 μm para las vistas transversales a) TNR 14 vista superior, b) TNR 14 vista transversal, c) TNR 15 vista superior, d) TNR 15 vista transversal, e) TNR 16 vista superior, f) TNR 16 vista transversal, g) TNR 17 vista superior, h) TNR 17 vista transversal, i) TNR 20 vista superior, j) TNR 20 vista transversal, k) TNR 21 vista superior y l) TNR 21 vista transversal (Fuente: Elaboración propia.).

A partir de las imágenes SEM se determinaron las dimensiones de las estructuras sintetizadas. Las nanobarras que presentan una mayor longitud y diámetro son las TNR 20 y TNR 21 cuyo tiempo de síntesis fue 6 horas como se observa en la **tabla 3**. En ambas muestras la capa de nanobarras se encuentra agrietada como se observa en las **figuras 20i y 20k**. Esto se debe principalmente a la manipulación no muy cuidadosa de las muestras luego del proceso de síntesis para almacenarlas y prepararlas para su examinación en el SEM. Los parámetros de tiempo y volumen del precursor utilizados en su síntesis se presentan en la **tabla 2**. Por otro lado, las que presentaron las menores dimensiones de longitud y diámetro fueron las muestras TNR 16 y TNR 17 para las que se utilizó un menor tiempo de síntesis de 2 horas. La cantidad de butóxido de titanio IV agregado a la solución precursora proporciona los elementos necesarios para la síntesis de las nanobarras. Sin embargo, entre las síntesis de las muestras TNR 14, TNR 15, TNR 16 y TNR 17 no se observa que este se haya consumido por completo que impidiera el crecimiento continuo de las nanoestructuras al aumentar el tiempo de reacción. De esta forma, el tiempo de permanencia dentro del horno es el parámetro que afecta más las dimensiones obtenidas en estos casos. El efecto del tiempo de síntesis se observa en la **figura 21** y en la **tabla 3**, en donde se presenta una tendencia ascendente en el diámetro y la longitud de las nanobarras conforme incrementa el tiempo. Al darle más tiempo de crecimiento se proporciona un lapso mayor para que los monómeros y núcleos estabilizados sigan depositándose en la superficie de las nanobarras lo que ocasiona que se obtengan mayores longitudes y diámetros.

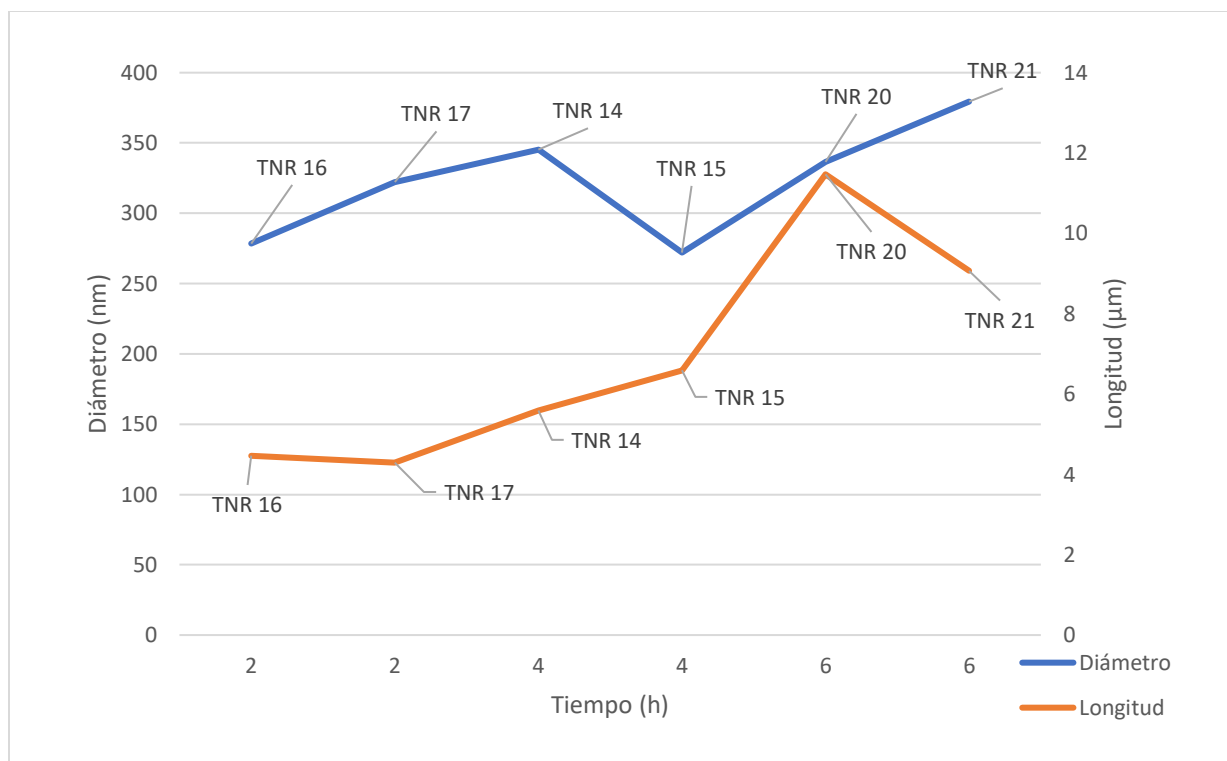


Figura 22. Variación del diámetro y la longitud de las nanobarras de las muestras TNR 14, TNR 15, TNR 16, TNR 17, TNR 20 y TNR 21 en función del tiempo de síntesis (Fuente: Elaboración propia).

En el caso de la síntesis realizada para las muestras TNR 18 y TNR 19 esta no fue exitosa al no formarse ningún tipo de precipitado sobre los vidrios conductores. El principal cambio que se realizó a los parámetros en este caso fue utilizar una mayor proporción del volumen de HCl agregado a la solución precursora, pasando de 1:1 a 1.5:1 como se observa en la **tabla 2**.

4.3. Análisis cristalográfico por XRD

En la **figura 22** se pueden observar las gráficas obtenidas de los resultados de la prueba XRD realizada a las muestras TNR 11, TNE 13, TNR 15, TNR 17 y TNR 21. En los primeros 2 ejemplares es posible observar un pico significativo alrededor de los 26.5°. En estos ejemplares el FTO se encuentra expuesto en mayor medida por lo que pudo ser detectado más fácilmente por el equipo, resultando sus picos en mayores magnitudes. En los demás especímenes igual se encuentran la presencia de estos picos con un valor menor al haber una capa de nanobarras que recubre mejor la superficie del vidrio, lo que resulta en el cambio del sesgo de picos observados.

conducen a distintas estructuras cristalinas identificadas en las demás fichas. Para la muestra TNR 11 se identifica una fase de anatasa dentro del TiO_2 cuyos picos son 25.3° , 37.0° , 38.5° , 48.0° , 53.9° , 55.0° , 62.7° , 68.8° , 70.2° y 75.0° , que corresponden a los planos (101), (004), (211), (204), (116), (220) y (215) para el primero, el tercero, el sexto, séptimo, octavo, noveno y décimo pico respectivamente (K. Santhi *et. al.*, 2020 & G. Rajamanickam, 2017). Para la síntesis de esta muestra se utilizó ácido sulfúrico como uno de los componentes de la solución precursora. El ácido sulfúrico propicia la formación de la fase cristalina de anatasa en lugar de rutilo. Esto se ha utilizado en otros estudios para conseguir fases cristalinas híbridas de anatasa y rutilo dependiendo de la proporción en la que se agregue HCl y H_2SO_4 (S. Anandan *et. al.*, 2019). En los ejemplares TNR 15 y TNR 17 se observa rutilo como fase cristalina del TiO_2 cuyos picos son 27.5° , 36.2° , 41.3° , 54.4° , 62.8° , 65.5° , 68.9° , 69.8° y 76.7° los cuales corresponden a los planos (110), (101), (111), (211), (002) y (301) para el caso del penúltimo pico respectivamente (H. Suryawanshi, & D. R. Patil, 2020; A. B. Suriani *et. al.*, 2021; B. R. Bade *et. al.*, 2019; M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021). Para la TNR 17 los picos que se identifican como rutilo con 36.1° , 41.2° , 62.8° , 65.5° , 69.8° y 76.6° . Los planos que se identifican con estos picos son los (101), (111), (002) y (301) para el pico de 69.8° para este último (H. Suryawanshi, & D. R. Patil, 2020; A. B. Suriani *et. al.*, 2021; B. R. Bade *et. al.*, 2019; M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021). Los picos de la muestra TNR 21 se identifica otro compuesto distinto al TiO_2 y al FTO, correspondiendo al Hidróxido Óxido de Titanio cuyos picos son 27.5° , 36.5° , 41.3° , 54.4° , 62.9° , 65.5° , 69.0° y 69.9° que corresponden a los planos (110), (101), (111), (211), (002) y (301) para el caso del último pico respectivamente (H. Suryawanshi, & D. R. Patil, 2020; A. B. Suriani *et. al.*, 2021; B. R. Bade *et. al.*, 2019; M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021). La presencia del Hidróxido Óxido de Titanio en la muestra TNR 21 puede ser producto del proceso de síntesis de las nanobarras, donde no se eliminan completamente los átomos de hidrógenos enlazados con los núcleos formados luego de las reacciones de olación y oxolación. Es importante destacar que el pico correspondiente a los 65.5° es el que más sobresale. En otros estudios realizados en donde se utiliza HCl y agua desionizada o destilada, solamente variando el precursor de titanio, se ha identificado la fase cristalina de rutilo en el TiO_2 sintetizado. La fase cristalina de las muestras TNR 15, TNR 17, TNR 20 y TNR 21 cumple con estos resultados al identificarse igualmente la presencia predominante de TiO_2 rutilico (M. H. Nguyen, & K. S. Kim, 2021; B. R. Bade *et. al.*, 2019; A. B. Suriani *et. al.*, 2021;

H. Suryawanshi, & D. R: Patil, 2020). La alta intensidad de los principales picos indica que la cristalinidad de las nanobarras es muy alta.

4.4. Estructura electrónica por transmitancia UV-Vis y Fluorescencia

En la **Figura 23** se pueden observar los resultados de transmitancia UV-Vis obtenidos para cada muestra y para FTO. La capa de FTO absorbe las longitudes de onda de menor magnitud al mostrar un comportamiento creciente a partir de los 380 nm donde se inicia el ensayo. El porcentaje de transmisión aumenta entre un 72% y un 86% y llegando al máximo alrededor de los 85,2% a una longitud de onda de aproximadamente 541,02 nm (2.2943 eV). A medida que la longitud de onda aumenta también lo hace el porcentaje de transmisión hasta que llega hasta los 689,11 nm (1.8028 eV) donde este desciende hasta un porcentaje del 80,04%. Los especímenes que poseen una capa de nanobarras de TiO₂ reducen considerablemente el porcentaje de transmisión que pasa a través de ellos. En la muestra TNR 11 la transmisibilidad aumenta proporcionalmente con la longitud de onda, estando esta en un rango entre el 10% y el 30%. Como en el caso del FTO, el TiO₂ absorbe las longitudes de onda más cortas próximas a los 380 nm (3.2652 eV). La muestra TNR 11 aumenta la transmitancia significativamente a partir de los 380 nm. Aunque el comportamiento de su curva siga ascendiendo hasta los 800 nm se identifican algunas leves disminuciones en la transmitancia a los 537 nm (2.3086 eV), 670.05 nm (1.8512 eV) y 772.5 nm (1.6065 eV). Las curvas de la muestra TNR 13 aumenta el porcentaje de transmisión con la longitud de onda hasta los 683.35 nm (1.8151 eV) donde se alcanza un punto máximo de alrededor del 79%. Antes de este punto se puede observar un pequeño decrecimiento a los 656.13 nm (1.8888 eV). El punto máximo de la muestra TNR 13 alcanza una magnitud similar a la del FTO de referencia. Para el ejemplar TNR 15 se presenta un incremento significativo en el porcentaje de transmisión desde los 380 nm hasta los 425.27 nm (2.9169 eV). El punto máximo del porcentaje de transmisión del 32.35% se presenta a los 674.7 nm (1.8384 eV). Entre estos 2 puntos en la gráfica se encuentra un pequeño decrecimiento a los 477.31 nm (2.5989 eV). La curva de la muestra TNR 17 presenta un comportamiento similar a la anterior en donde el porcentaje de transmisión aumenta significativamente hasta los 421.76 nm (2.9446 eV). A los 656.13 nm (1,8908 eV) el porcentaje de transmisión desciende levemente y vuelva a ascender hasta el punto de transmitancia máximo de alrededor del 38% a los 682.72 nm (1.8186 eV). Las curvas de la muestra TNR 20 presentan ciertas diferencias entre ellas con respecto al

porcentaje de transmisión que alcanza cada una. Esto se debe a la forma en que se realizó este ensayo. La capa de nanobarras de TiO_2 en esta muestra se desprendió significativamente por lo que en algunas secciones del sustrato no se encuentra una capa de precipitado. El menor valor de la transmitancia medido en para esta muestra de alrededor del 28% a los 670.05 nm (1.8512 eV) corresponde a un punto en donde aún se encuentra la capa de nanobarras adherida al sustrato. Por otro lado, los otras 2 mediciones de esta muestra presentan un porcentaje de transmitancia mayor con un punto máximo de alrededor de 43% y 46% ambos a los 675.82 nm (1.8366 eV).

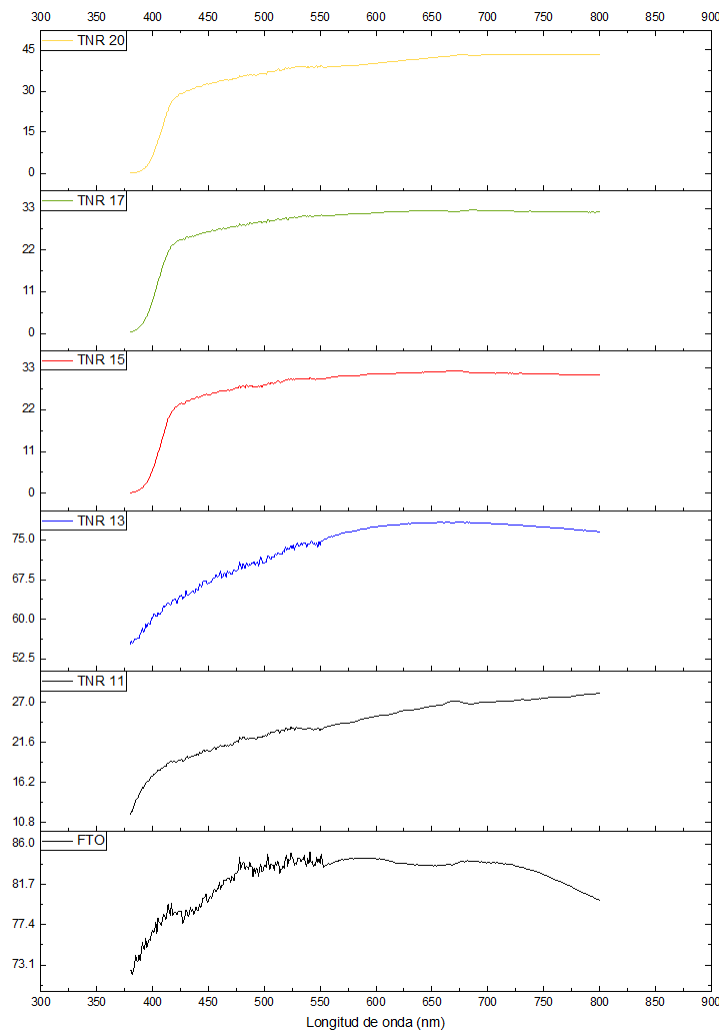


Figura 24. 25 Resultados del porcentaje de transmisión de la radiación incidente en función de su longitud de onda para a) el FTO, b) TNR 11, c) TNR 13, d) TNR 15, e) TNR 17 y f) TNR 20 (Fuente: Elaboración propia.).

El rango de longitudes de onda con las que se realizó este ensayo abarca la totalidad del espectro visible y parcialmente el ultravioleta e infrarrojo. En los resultados obtenidos para todas las muestras con una capa de nanobarras se puede notar una tendencia en el comportamiento del porcentaje de transmisión. Las longitudes de onda que tienen un porcentaje de transmisión mayor corresponden al color rojo dentro del espectro visible y la radiación infrarroja. En el caso de las longitudes de onda cercanas a la radiación UV la tendencia es al menor porcentaje de transmisión. La radiación con una longitud de onda más amplia cerca del espectro infrarrojo, siendo la que mayor porcentaje de transmisión presenta en todas las muestras, puede ser aprovechada por la proteína bacteriorodopsina al ser el ancho de banda que esta puede absorber (≈ 1.5490 eV).

En la **figura 24** se pueden observar los resultados obtenidos de emisión de fluorescencia para las muestras TNR 11, TNR 13, TNR 15, TNR 17, TNR 20 y un vidrio conductor limpio. En el gráfico correspondiente a la referencia del FTO se presentan 2 picos cerca de una longitud de onda de 300 nm y 393 nm. Estos dos puntos máximos se observan nuevamente en los gráficos de los ejemplares TNR 11, TNR 13 y TNR 17. La presencia de estos picos al ser propios del FTO reflejan una capa delgada de TiO_2 sobre el vidrio conductor e incluso un deterioro en la forma de un eventual desprendimiento del precipitado de la muestra. En el caso de las muestras TNR 15, TNR 17 y TNR 20 se observan curvas bastantes similares en donde se tienen picos en las longitudes de onda 406 nm, 416 nm, 436 nm, 447 nm, 466 nm, 480 nm, 490 nm y 560 nm. En la muestra TNR 11 además de los picos correspondientes al FTO se pueden observar otros picos muy leves en la gráfica de la **figura 24**. El pico en la longitud de onda 447.57 nm se puede relacionar con trampas superficiales para las parejas de excitones. Esto puede servir como una forma de recombinaciones que reducen la eficiencia de una celda solar. La muestra TNR 13 muestra un comportamiento similar al presentar un pico de poca intensidad a los 560.49 nm que puede relacionarse con vacancias de oxígeno. Los picos de las gráficas de los ejemplares TNR 15, TNR 17 y TNR 20 corresponden a defectos similares. Los picos a los 439 nm y 480 nm se relacionan a emisiones superficiales, con trampas superficiales en el caso de los picos alrededor de los 448 nm, además del pico en los 420.89 nm para la muestra TNR 20, y vacancias de oxígeno con los picos cercanos a los 560 nm.

En la **figura 25** se presentan los niveles de energía de los anchos de banda para las muestras TNR 15, TNR 17 y TNR 20. El ancho de banda para el TiO₂ se encontró de alrededor del 3.11 eV para las muestras TNR 15 y TNR 20 mientras que para el ejemplar TNR 17 la energía corresponde a 3.14 eV. El ancho de banda más bajo de las muestras TNR 15 y TNR 20 indican que tienen una mayor capacidad de absorber fotones en comparación con la muestra TNR 17. Aunque se utilizaron parámetros de síntesis distintos para el crecimiento de estas muestras y se obtuvieron distintos resultados en la capa de precipitado el ancho de banda es muy similar entre ellos al ser todas del mismo material.

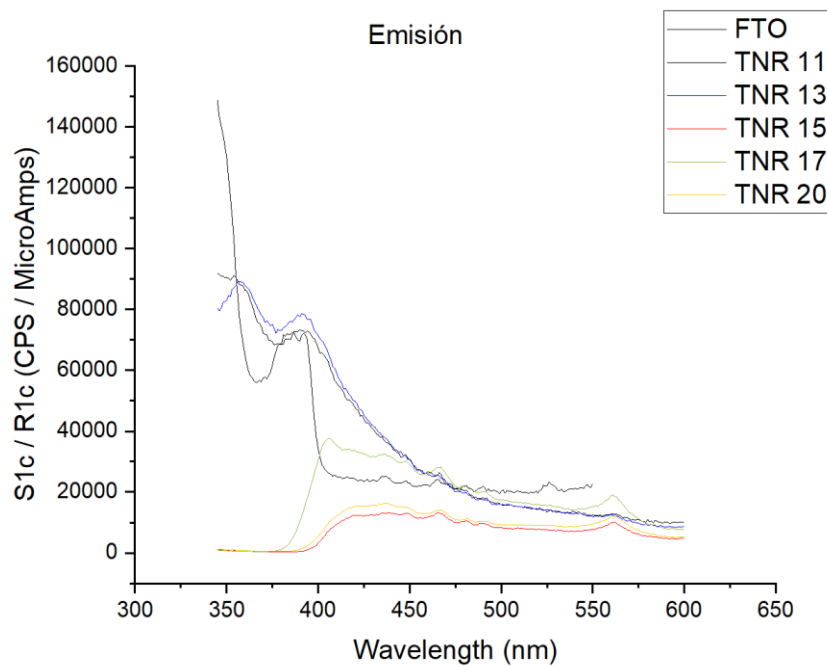


Figura 26. Resultados de emisión del a) FTO con una excitación de 330 nm, b) TNR 11 con una excitación de 321 nm, c) TNR 13 con una excitación de 330 nm, d) TNR 15 con una excitación de 330 nm e) TNR 17 con una excitación de 330 nm y f) TNR 20 con una excitación de 330 nm (Fuente: Elaboración propia).

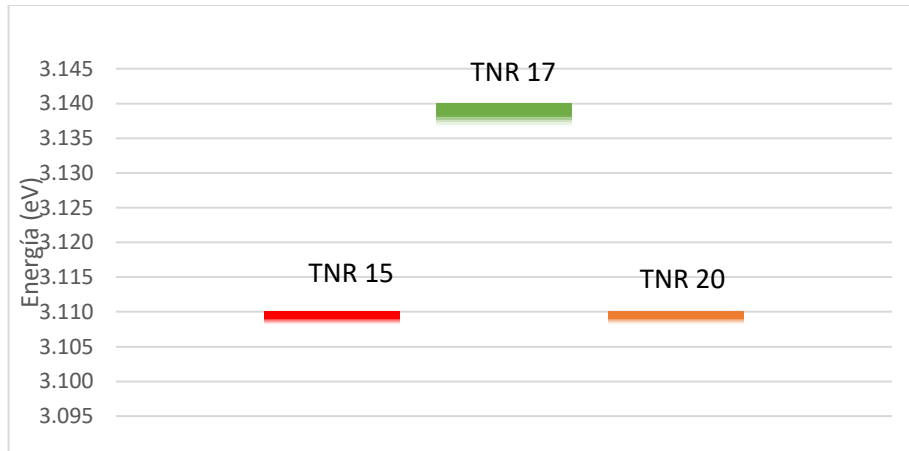


Figura 27. Ancho de banda prohibida para las muestras TNR 15, TNR 17 y TNR 20 (Fuente: Elaboración propia).

4.5. Celdas solares usando las nanobarras de TiO₂ sensibilizadas con bacteriorodopsina

En la **figura 26** se observan los resultados de la densidad de corriente generada en condiciones de iluminación y oscuridad por las celdas solares construidas con las muestras TNR 13, TNR 15, TNR 17 y TNR 20. En la **tabla 4** se presentan los resultados de distintos parámetros de operación como el V_{OC} , J_{SC} , %PCE y %FF, R_s , Resistencia de carga en el contraelectrodo (RCE), Frecuencia de la transferencia de carga en la interfase entre el contraelectrodo y el electrolito (f_{CE}), índices CPE n_{CE} y n_K , Resistencia de recombinación de electrones en la interfase entre el TiO₂ y el electrolito (R_k), Frecuencia de la recombinación de electrones en la interfase entre el TiO₂ y el electrolito (f_k) y Coeficiente de Warburg (W) para las celdas solares evaluadas. La muestra TNR 15 fue la que mayor V_{OC} , J_{SC} , %PCE generó, seguida de cerca por la muestra TNR 17. Esto se debe a la mayor densidad de fotocorriente, la diferencia generada con una condición de iluminación respecto a oscuridad. Como se observa en la curva de color azul de TNR 13, la diferencia entre la densidad de corriente generada en condiciones de iluminación y oscuridad es muy poca. La celda TNR 20, es la segunda que menor densidad de corriente genera en ambas condiciones de iluminación y con el menor %FF. A pesar de que las nanobarras de esta muestra presentan una mayor longitud y diámetro que la muestra TNR 15, las grietas presentes en la capa de nanobarras de las muestras TNR 13 y TNR 20 limita el transporte de electrones entre el TiO₂ y el FTO en el vidrio conductor lo que resulta en la recombinación de electrones hacia el FTO y en un desempeño más bajo en comparación con la muestra TNR 15. El ancho de

banda de las muestras no es un factor que afecte el desempeño de las celdas solares en este caso, ya que las muestras TNR 20 y TNR 15, poseen el mismo valor de ancho de banda pero presentan efectos fotovoltaicos muy distintos entre sí. Los defectos adicionales identificados en la **figura 24** de las muestras TNR 11, TNR 15 y TNR 20 no afectan significativamente el desempeño de las celdas solares.

El desprendimiento con la superficie de las nanobarras contribuyó mayor medida a la diferencia del desempeño entre las muestras TNR15, TNR13 y TNR20, además de la morfología de la capa de nanobarras. En una celda solar que tiene mayor actividad fotovoltaica tiene una mayor capacidad de generar excitones. Adicionalmente, si la morfología de las nanobarras es la adecuada los electrones libres se pueden transportar más fácilmente a través del fotoánodo. Aunque el ejemplar TNR 15 utilizado como fotoánodo no presentó la mayor longitud de sus nanobarras, el espaciamiento entre ellas fue el necesario para que la bacteriorodopsina pudiera penetrar y aprovechar más eficientemente el área superficial disponible además de no presentar grietas en su superficie. Esto proporciona una mayor cantidad de excitones generados lo que junto a la adherencia de la capa precipitada de TiO₂ en el vidrio conductor les permitió a los electrones libres pasar más fácilmente hacia el circuito externo conectado a la celda solar. En la **figura 26b** se presentan las curvas de J_{SC}, denotada por las líneas continuas, y la potencia eléctrica (P), denotada por las líneas punteadas generada por las celdas solares. La potencia eléctrica generada muestra el mismo comportamiento que el J_{SC}. La celda que mayor potencia genera es la TNR15, seguida de la TNR17, TNR13 y TNR20. La diferencia entre las celdas TNR13 y TNR20 es el V_{OC} obtenido para ambas, que es mayor para la primera. Al tener un J_{SC} similar entre ambas celdas, la diferencia entre los V_{OC} determina la potencia generada por cada celda, obteniéndose un valor más alto para la celda TNR13 como se observa en la **figura 26**.

Tabla 4. Resultados del desempeño fotovoltaico de las celdas solares usando nanobarras de TiO₂ y bacteriorodopsina (Fuente: Elaboración propia).

Resultados de celdas solares													
Código TNR		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	PCE%	FF%	R _s	RCE	fCE	nCE	R _k	fK	nK	W
TNR 13	bR061	-0.59	0.019	0.006	58.03	23.1	68	260	0.8	120000	0.05	0.9	50
TNR 15	bR062	-0.776	0.172	0.056	41.86	36	70	5200	0.73	1000	5	0.68	230

TNR 17	bR063	-0.716	0.118	0.038	44.9	10	20	2000000	1	3000	2	0.65	5
TNR 20	bR064	-0.487	0.026	0.005	38	60	60	3000	0.6	20500	0.6	0.9	450

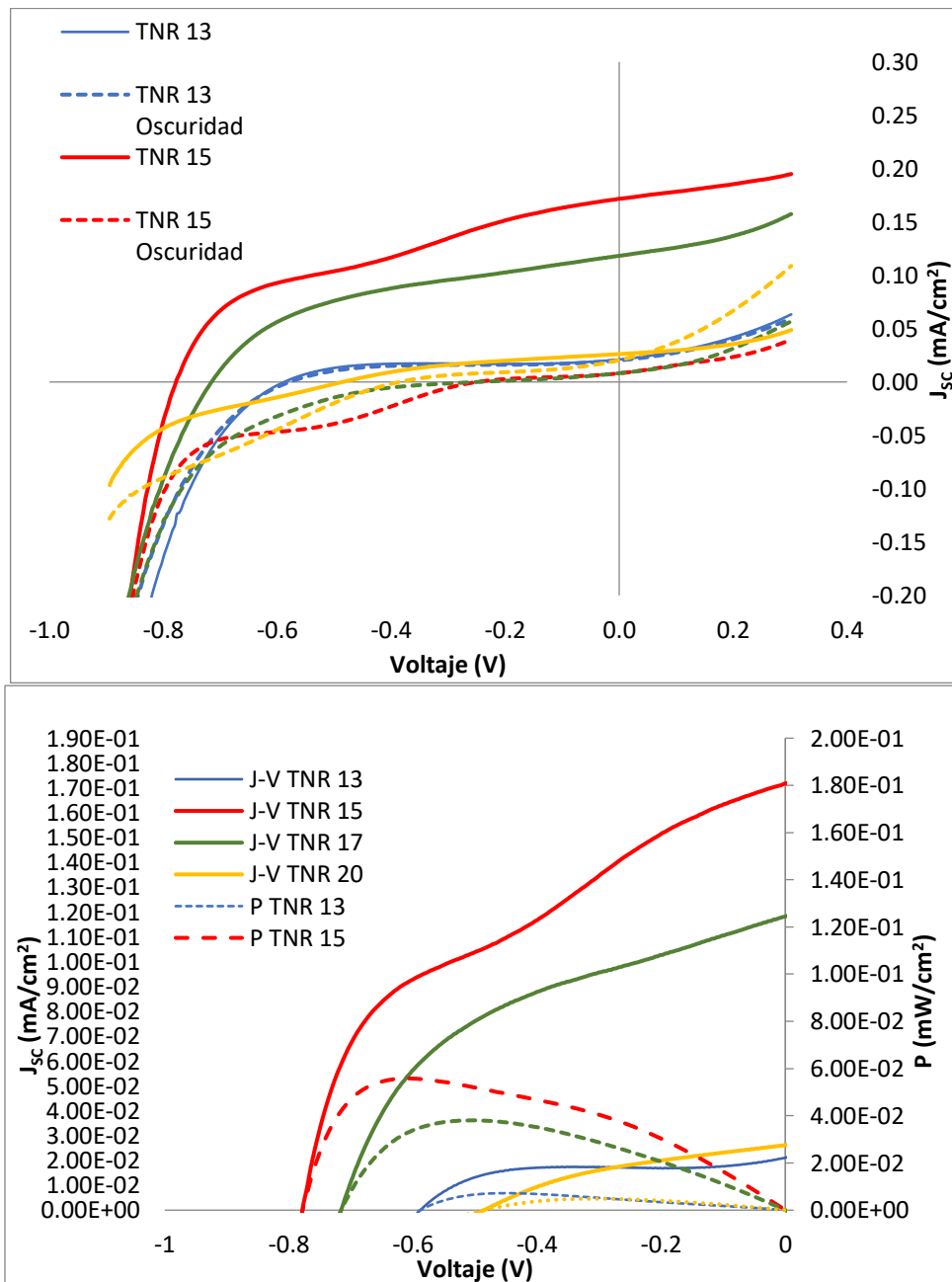


Figura 28. a) Densidad de corriente generada en las celdas solares en condiciones de iluminación y oscuridad , b) Densidad de corriente y potencia eléctrica generada por las celdas solares en condiciones de iluminación (Fuente: Elaboración propia).

La impedancia de cada celda solar se encuentra relacionada directamente con la densidad de corriente generada por cada una. Esta medida corresponde a la resistencia eléctrica de cada circuito cuando se aplica una corriente alterna. Las impedancias más altas y frecuencias de transferencia de carga más lentas corresponden a las celdas TNR13 y TR20 que presentaron un menor efecto fotovoltaico, mientras que la impedancia más bajas son las de las celdas TNR15 y TNR17 en las que se observó el efecto contrario. En la gráfica se puede observar que la impedancia más alta se desplaza hacia valores de frecuencia más altos para las celdas solares que obtuvieron un mejor desempeño en la generación de energía. La impedancia de las celdas solares se puede observar en las **figuras 27a y b**, en términos de la frecuencia y separando su componente real e imaginaria respectivamente. La celda que mayor impedancia presenta es la TNR13 como se presenta con la curva de color azul en ambas figuras. La impedancia al ser la resistencia eléctrica dentro del circuito cuando se tiene una corriente alterna dificulta su flujo por lo que es de esperar que las celdas con un menor J_{SC} y efecto fotovoltaico presenten una mayor impedancia. Las curvas en estas gráficas forman una especie de semicírculo en el que no solamente el punto máximo varía sino que también lo hace su amplitud. Estos 2 factores describen la resistencia eléctrica de la celda solar, la celda TNR13 además del valor más alto de impedancia es la que mayor amplitud presenta en su semicírculo por lo que presenta una mayor resistencia a la corriente dentro del circuito. Adicionalmente, al estar el semicírculo a frecuencias más bajas la transferencia de cargas en la interfase del electrolito y el fotoánodo se realiza más lentamente. Estos efectos además de los posibles defectos y recombinaciones que ocurren dentro de la celda solar disminuyen la potencia eléctrica generada ser más difícil completar la recombinación de los excitones con los espacios vacíos originales en el fotoánodo. Estos resultados se reflejan en las curvas de J_{SC} -y potencia de las **figuras 26a y b**, además de los valores de la **tabla 4**. La celda TNR15 se creció por 4 horas, y TNR17 por 2horas, haciendo que la primera incrementara la longitud de las nanobarras en un 50%, y su PCE en 50%. La resistencia R_k se reduce al incrementar el área superficial.

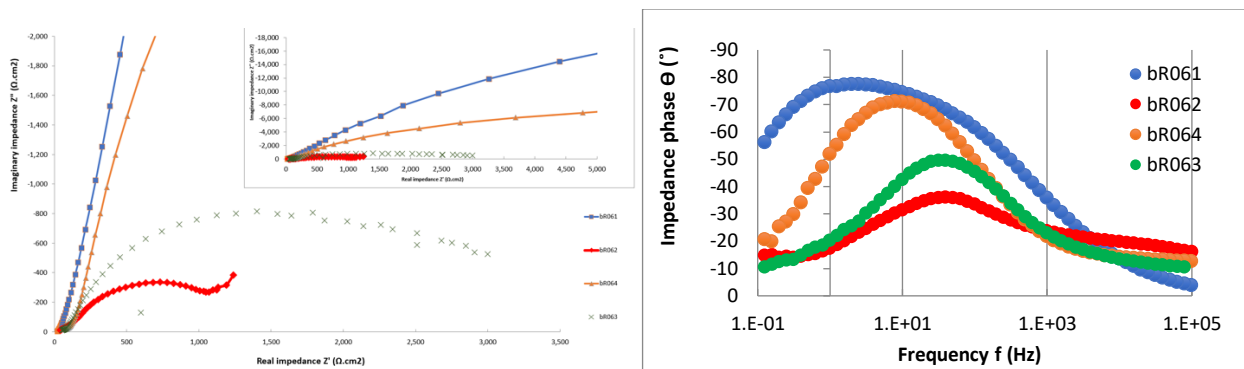


Figura 29. a) Gráfica de Nyquist y b) de Bode de la impedancia de las celdas solares usando las nanobarras de TiO₂ con bacteriorhodopsina (Fuente: Elaboración propia).

5. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron nanobarras de TiO₂ por método hidrotérmal. Se evaluó el efecto de la variación de los parámetros del proceso hidrotérmal en la morfología, cristalinidad, propiedades ópticas y desempeño en una celda solar. De los parámetros del proceso el tiempo de reacción es el que tiene un mayor efecto en las dimensiones finales de las nanobarras de TiO₂, lo que lo hace uno de los factores más importantes a controlar para obtener la morfología deseada en las nanoestructuras. Otros parámetros del proceso como la clase de precursores utilizados afectan la fase cristalina resultante, como lo es el H₂SO₄ que propicia la formación de anatasa mientras que solamente el HCl propicia la formación de rutilo, pero no influyen significativamente en la morfología de las nanobarras. Para que se dé la reacción de síntesis por medio del método hidrotérmal es necesario proporcionar las condiciones adecuadas por medios de los ajustes de parámetros. La concentración del precursor de titanio (TBOT) y HCl son los que influyen principalmente dentro de la solución precursora. Aunque es necesario proporcionar un medio ácido para que se den las reacciones químicas en el proceso de síntesis un exceso en la concentración inhibe la formación de nanobarras. Para el precursor de titanio una reducción en su concentración puede servir como solución a un problema de adherencia a la superficie del vidrio conductor al no sobresaturar la interfase entre las nanobarras y el FTO. La orientación de la cara conductora recubierta de FTO del vidrio conductor afecta el resultado de la morfología de la capa de nanobarras significativamente. Para evitar la formación de nanoflores o

nanoestructuras dendríticas sobre la capa de nanobarras es necesario orientar la cara conductora del vidrio de sustrato hacia abajo dentro del autoclave.

La alta cristalinidad en las nanobarras contribuyen a que se reduzcan los defectos superficiales como vacancias de oxígeno, trampas superficiales y la recombinación de electrones libres y se eviten la recombinación de excitones además de obtener un valor del ancho de banda muy similar para el mismo material. La fase cristalina del TiO_2 no afecta significativamente el porcentaje de transmisión de la radiación que incide sobre el TiO_2 , llegando a absorber las mismas longitudes de onda de alrededor de los 380 nm y permitiendo un porcentaje de transferencia máximo de entre 30% y 40% para las muestras que aún preservaron su capa de nanobarras adherida a la superficie del vidrio conductor. Por otro lado, si la capa de nanobarras se desprende el porcentaje de transmisión aumenta hasta dejar pasar hasta el 80% de radiación, dejando solamente al FTO y el vidrio como materiales que absorban radiación. La única razón por la que la transmitancia se pueda ver afectada es el espesor y el deterioro de la capa de TiO_2 presente sobre el vidrio conductor.

La morfología de las nanobarras del fotoánodo dentro de una celda solar influye significativamente su desempeño. Proporcionar una nanoestructura debidamente adherida al vidrio conductor y con el espaciamiento adecuado para la penetración de la bacteriorodopsina permite aprovechar mejor el área superficial disponible para generar excitones. La mejor celda encontrada fue preparada por 4 horas, resultando en longitud de nanobarras etc etc

6. Bibliografía

- Abrams, Z. R., Gharghi, M., Niv, A., Gladden, C., & Zhang, X. (2012). Theoretical efficiency of 3rd generation solar cells: Comparison between carrier multiplication and down-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, 308-315.
10.1016/j.solmat.2011.12.019
- Akinoglu, B. G., Tuncel, B., & Badescu, V. (2021). Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. Recent advances and new emerging solar cells. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 46, 101287. 10.1016/j.seta.2021.101287
- Al-Shetwi, A. Q. (2022). Sustainable development of renewable energy integrated power sector: Trends, environmental impacts, and recent challenges. *The Science of the Total Environment*, 822, 153645. 10.1016/j.scitotenv.2022.153645
- Armeanu, D. S., Joldes, C. C., Gherghina, S. C., & Andrei, J. V. (2021). Understanding the multidimensional linkages among renewable energy, pollution, economic growth and urbanization in contemporary economies: Quantitative assessments across different income countries' groups. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 142, 110818.
10.1016/j.rser.2021.110818
- Bade, B. R., Rondiya, S., Bhopale, S. R., Dzade, N. Y., Kamble, M. M., Rokade, A., Nasane, M. P., More, M. A., Jadkar, S. R., & Funde, A. M. (2019). Investigation of growth mechanism for highly oriented TiO₂ nanorods: the role of reaction time and annealing temperature. *SN Applied Sciences*, 1(9), 1-13. 10.1007/s42452-019-0978-2
- Balasubramanian, R., & Chowdhury, S.8.2.1 Synthesis Methods. *Graphene-Based 3D Macrostructures for Clean Energy and Environmental Applications* (). Royal Society of Chemistry (RSC).
- Bhullar, V., Sardana, S., & Mahajan, A. (2021a). Size modeling of TiO₂ nanofibers for efficient TiO₂ sensitized mesoscopic solar cells. *Solar Energy*, 230, 177.
10.1016/j.solener.2021.10.023

- Bhullar, V., Sardana, S., & Mahajan, A. (2021b). Size modeling of TiO₂ nanofibers for efficient TiO₂ sensitized mesoscopic solar cells. *Solar Energy*, 230, 177. 10.1016/j.solener.2021.10.023
- Cantor, B. (2020). 13.3 The Fermi Level. *Equations of Materials* (pp. 267-299). Oxford University Press.
- da Silva, D. M., de Menezes, Beatriz Rossi Canuto, Bezzon, V. D. N., Montanheiro, Thais Larissa do Amaral, de Macedo, E. F., Tada, D. B., Petraconi, G., & Thim, G. P. (2019). Phase transition of TiO₂ nanoparticles into titanate nanorods via hydrothermal reactions. *SN Applied Sciences*, 1(8), 1-11. 10.1007/s42452-019-1004-4
- Dey, S., & Roy, S. C. (2021). Designing TiO₂ nanostructures through hydrothermal growth: influence of process parameters and substrate position. *Nano Express*, 2(1), 10028. 10.1088/2632-959X/abe844
- Espinoza Araya Christopher, Monge Stephanie, Aguilar Dariana, Tames Alexandra, Montero Rodriguez Juan, J., Starbird Ricardo, Venkatesan Renugopalakrishnan, Bruce Barry, D., & Villarreal Claudia, C. Enhanced device performance in bacteriorhodopsin-based solar cells using PEDOT functionalized with carbon nanotubes and a gel-based hydroquinone/benzoquinone electrolyte system .
- Flores-Díaz, N., Soto-Navarro, A., Freitag, M., Lamoureux, G., & Pineda, L. W. (2018). Neutral organic redox pairs based on sterically hindered hydroquinone/benzoquinone derivatives for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 167, 76-83. 10.1016/j.solener.2018.03.084
- Ghoderao, K. P., Jamble, S. N., & Kale, R. B. (2018). Influence of reaction temperature on hydrothermally grown TiO₂ nanorods and their performance in dye-sensitized solar cells. *Superlattices and Microstructures*, 124, 121-130. 10.1016/j.spmi.2018.09.038
- Giliberti, V., Polito, R., Ritter, E., Broser, M., Hegemann, P., Puskar, L., Schade, U., Zanetti-Polzi, L., Daidone, I., Corni, S., Rusconi, F., Biagioni, P., Baldassarre, L., & Ortolani, M. (2019). *Tip-enhanced infrared difference-nanospectroscopy of the proton pump activity of bacteriorhodopsin in single purple membrane patches*. American Chemical Society (ACS). 10.1021/acs.nanolett.9b00512

- Gupta, T., Samriti, Cho, J., & Prakash, J. (2021a). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Materials Today Chemistry*, 20, 100428. 10.1016/j.mtchem.2021.100428
- Gupta, T., Samriti, Cho, J., & Prakash, J. (2021b). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Materials Today Chemistry*, 20, 100428. 10.1016/j.mtchem.2021.100428
- Gürsan, C., & de Gooyert, V. (2021). The systemic impact of a transition fuel: Does natural gas help or hinder the energy transition? *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 138, 110552. 10.1016/j.rser.2020.110552
- Honsber, C. B., & Bowden, S. G. (2019). *Short-Circuit Current*. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current>
- Honsberg, C. B. &., & Bowden, S. G. (2019). *IV Curve*. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/iv-curve>
- Honsberg, C. B., & Bowden, S. G. (2019a). *Fill Factor*. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/fill-factor>
- Honsberg, C. B., & Bowden, S. G. (2019b). *Open-Circuit Voltage*. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/open-circuit-voltage>
- Honsberg, C. B., & Bowden, S. G. (2019c). *Solar Cell Efficiency*. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-efficiency>
- Inada, M., Kinoshita, M., Sumino, A., Oiki, S., & Matsumori, N. (2019a). A concise method for quantitative analysis of interactions between lipids and membrane proteins. *Analytica Chimica Acta*, 1059, 103-112. 10.1016/j.aca.2019.01.042
- Inada, M., Kinoshita, M., Sumino, A., Oiki, S., & Matsumori, N. (2019b). A concise method for quantitative analysis of interactions between lipids and membrane proteins. *Analytica Chimica Acta*, 1059, 103-112. 10.1016/j.aca.2019.01.042

- Instituto Costarricense de Electricidad. (2019). *Plan de Expansión de la Generación Eléctrica 2018-2034*. Recuperado el 24 de marzo 2022.
- IPCC. (2022). *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability Summary for Policymakers*. Recuperado 30 de mayo 2022.
- Iraj, M., Nayeri, F. D., Asl-Soleimani, E., & Narimani, K. (2016). Controlled growth of vertically aligned TiO₂ nanorod arrays using the improved hydrothermal method and their application to dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 659, 44-50. 10.1016/j.jallcom.2015.11.004
- Jeganathan, C., Sabari Girisun, T. C., Vijaya, S., & Anandan, S. (2019). Improved charge collection and photo conversion of bacteriorhodopsin sensitized solar cells coupled with reduced graphene oxide decorated one-dimensional TiO₂ nanorod hybrid photoanodes. *Electrochimica Acta*, 319, 909-921. 10.1016/j.electacta.2019.07.036
- Katal, R., Masudy-Panah, S., Tanhaei, M., Farahani, Mohammad Hossein Davood Abadi, & Jiangyong, H. (2020). A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 384, 123384. 10.1016/j.cej.2019.123384
- Keshari, A. K., Choudhary, P., & Shukla, V. K. (2022a). Precursor induced evolution in single anatase phase synthesis of TiO₂ nanoparticles for water treatment and dye-sensitized solar cell. *Physica. B, Condensed Matter*, 63110.1016/j.physb.2022.413716
- Keshari, A. K., Choudhary, P., & Shukla, V. K. (2022b). Precursor induced evolution in single anatase phase synthesis of TiO₂ nanoparticles for water treatment and dye-sensitized solar cell. *Physica. B, Condensed Matter*, 63110.1016/j.physb.2022.413716
- Khizir, H. A., & Abbas, T. A. (2021). Hydrothermal growth and controllable synthesis of flower-shaped TiO₂ nanorods on FTO coated glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 98(3), 487-496. 10.1007/s10971-021-05531-z
- Morlando, A., McNamara, J., Rehman, Y., Sencadas, V., Barker, P. J., & Konstantinov, K. (2020). Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanorods and their decoration with CeO₂

- nanoparticles as low-photocatalytic active ingredients in UV filtering applications. *Journal of Materials Science*, 55(19), 8095-8108. 10.1007/s10853-020-04598-3
- Mukhina, T., Gerelli, Y., Hemmerle, A., Koutsioubas, A., Kovalev, K., Teulon, J., Pellequer, J., Daillant, J., Charitat, T., & Fragneto, G. (2021). Insertion and activation of functional Bacteriorhodopsin in a floating bilayer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 597, 370-382. 10.1016/j.jcis.2021.03.155
- Muqoyyanah, Suriani, A. B., Mohamed, A., H., Mamat, M. H., Ahmad, M. K., Othman, H. D., Mohamed, M. A., Nurhafizah, M. D., Birowosuto, D., & Soga, T. *Effects of TiO₂ phase and nanostructures as photoanode on the performance of dye-sensitized solar cells*. 10.1007/s12034-020-02302-4S
- Nguyen, M. H., & Kim, K. (2021). Analysis on growth mechanism of TiO₂ nanorod structures on FTO glass in hydrothermal process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Seoul, Korea)*, 104, 445-457. 10.1016/j.jiec.2021.08.045
- Nguyen, T. (2021). 1.1 Introduction. *Organic Electronics I - Materials and Physical Processes* (pp. 1-39). John Wiley & Sons.
- Nikolaidou, K., Sarang, S., & Ghosh, S. (2019). Nanostructured photovoltaics. *Nano Futures*, 3(1), 12002. 10.1088/2399-1984/ab02b5
- Ocakoglu, K., Harputlu, E., Guloglu, P., & Erten-Ela, S. (2012). The photovoltaic performance of new ruthenium complexes in DSSCs based on nanorod ZnO electrode. *Synthetic Metals*, 162(23), 2125-2133. 10.1016/j.synthmet.2012.10.006
- Padmanathan, S., & Prakasam, A. (2020a). Design and fabrication of hybrid carbon dots/titanium dioxide (CDs/TiO₂) photoelectrodes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 31(4), 3492-3499. 10.1007/s10854-020-02897-8
- Padmanathan, S., & Prakasam, A. (2020b). Design and fabrication of hybrid carbon dots/titanium dioxide (CDs/TiO₂) photoelectrodes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 31(4), 3492-3499. 10.1007/s10854-020-02897-8

- Pandikumar, A., Jothivenkatachalam, K., & Bhojanaa, K. B. (2020). 1.5.2 Photoelectric Performance. *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells* (pp. 1-39). John Wiley & Sons.
- Prabavathy, N., Balasundaraprabhu, R., Balaji, G., Malikaramage, A. U., Prasanna, S., Sivakumaran, K., Kumara, G. R. A., Rajapakse, R. M. G., & Velauthapillai, D. (2019a). Investigations on the photo catalytic activity of calcium doped TiO₂ photo electrode for enhanced efficiency of anthocyanins based dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry.*, 377, 43-57.
10.1016/j.jphotochem.2019.03.038
- Prabavathy, N., Balasundaraprabhu, R., Balaji, G., Malikaramage, A. U., Prasanna, S., Sivakumaran, K., Kumara, G. R. A., Rajapakse, R. M. G., & Velauthapillai, D. (2019b). Investigations on the photo catalytic activity of calcium doped TiO₂ photo electrode for enhanced efficiency of anthocyanins based dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry.*, 377, 43-57.
10.1016/j.jphotochem.2019.03.038
- Prathan, A., Bhoomanee, C., Ruankham, P., Choopun, S., Gardchareon, A., Phadungdhitidhada, S., & Wongratanaphisan, D. (2019). Hydrothermal growth of well-aligned TiO₂ nanorods on fluorine-doped tin oxide glass. *Materials Today : Proceedings*, 17, 1514-1520.
10.1016/j.matpr.2019.06.176
- Prathan, A., Sanglao, J., Wang, T., Bhoomanee, C., Ruankham, P., Gardchareon, A., & Wongratanaphisan, D. (2020). Controlled Structure and Growth Mechanism behind Hydrothermal Growth of TiO₂ Nanorods. *Scientific Reports*, 10(1), 8065. 10.1038/s41598-020-64510-6
- Qin, D., Bi, Y., Feng, X., Wang, W., Barber, G. D., Wang, T., Song, Y., Lu, X., & Mallouk, T. E. (1900). Hydrothermal Growth and Photoelectrochemistry of Highly Oriented, Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Electrodes. *Chemistry of Materials*, 27(12), 4180-4183. 10.1021/acs.chemmater.5b00782
- Rajamanickam, G., Narendhiran, S., Muthu, S. P., Mukhopadhyay, S., & Perumalsamy, R. (2017). Hydrothermally derived nanoporous titanium dioxide nanorods/nanoparticles and

their influence in dye-sensitized solar cell as a photoanode. *Chemical Physics Letters*, 689, 19-25. 10.1016/j.cplett.2017.09.044

Rajkumar, S., Venkatraman, M. R., Balraju, P., Suguna, K., & Pugazhendhi, A. (2022a). Performance of simple green synthesized Ag incorporated TiO₂ nanoparticles based photoanodes by doctor-blade coating as working electrodes for dye sensitized solar cells. *Progress in Organic Coatings*, 164, 1. 10.1016/j.porgcoat.2021.106697

Rajkumar, S., Venkatraman, M. R., Balraju, P., Suguna, K., & Pugazhendhi, A. (2022b). Performance of simple green synthesized Ag incorporated TiO₂ nanoparticles based photoanodes by doctor-blade coating as working electrodes for dye sensitized solar cells. *Progress in Organic Coatings*, 164, 1. 10.1016/j.porgcoat.2021.106697

Sadeghzadeh-Attar, A., & Bafandeh, M. R. (2019a). Effect of annealing on UV-visible absorption and photoluminescence behavior of liquid phase deposited TiO₂ nanorods. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(6), 2429-2440. 10.1111/ijac.13271

Sadeghzadeh-Attar, A., & Bafandeh, M. R. (2019b). Effect of annealing on UV-visible absorption and photoluminescence behavior of liquid phase deposited TiO₂ nanorods. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(6), 2429-2440. 10.1111/ijac.13271

Sadeghzadeh-Attar, A., & Bafandeh, M. R. (2019c). Effect of annealing on UV-visible absorption and photoluminescence behavior of liquid phase deposited TiO₂ nanorods. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(6), 2429-2440. 10.1111/ijac.13271

Sadeghzadeh-Attar, A., & Bafandeh, M. R. (2019d). Effect of annealing on UV-visible absorption and photoluminescence behavior of liquid phase deposited TiO₂ nanorods. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(6), 2429-2440. 10.1111/ijac.13271

Sagadevan, S., Pal, K., Koteeswari, P., & Subashini, A. (2017a). Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposite. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 28(11), 7892-7898. 10.1007/s10854-017-6488-3

Sagadevan, S., Pal, K., Koteeswari, P., & Subashini, A. (2017b). Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposite. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 28(11), 7892-7898. 10.1007/s10854-017-6488-3

Santara, B., & Giri, P. K. (2013). Impact of reaction temperature, stirring and cosolvent on the solvothermal synthesis of anatase TiO₂ and TiO₂/titanate hybrid nanostructures: Elucidating the growth mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 137(3), 928-936. 10.1016/j.matchemphys.2012.10.035

Santhi, K., Navaneethan, M., Harish, S., Ponnusamy, S., & Muthamizhchelvan, C. (2020). Synthesis and characterization of TiO₂ nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 500, 144058. 10.1016/j.apsusc.2019.144058

Singh, J., Juneja, S., Soni, R. K., & Bhattacharya, J. (2021a). Sunlight mediated enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles functionalized CuO-Cu₂O nanorods for removal of methylene blue and oxytetracycline hydrochloride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 590, 60-71. 10.1016/j.jcis.2021.01.022

Singh, J., Juneja, S., Soni, R. K., & Bhattacharya, J. (2021b). Sunlight mediated enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles functionalized CuO-Cu₂O nanorods for removal of methylene blue and oxytetracycline hydrochloride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 590, 60-71. 10.1016/j.jcis.2021.01.022

Singh, P., Singh, S., Jaggi, N., Kim, K., & Devi, P. (2021). Recent advances in bacteriorhodopsin-based energy harvesters and sensing devices. *Nano Energy*, 7910.1016/j.nanoen.2020.105482

Study of dye sensitized solar cell application of TiO₂ nanostructured films synthesis by hydrothermal process. (a).

Study of dye sensitized solar cell application of TiO₂ nanostructured films synthesis by hydrothermal process. (b).

Suriani, A. B., Muqoyyanah, Mohamed, A., Mamat, M. H., Hashim, N., Isa, I. M., Malek, M. F., Kairi, M. I., Mohamed, A. R., & Ahmad, M. K. (2018). Improving the photovoltaic performance of DSSCs using a combination of mixed-phase TiO₂ nanostructure photoanode and agglomerated free reduced graphene oxide counter electrode assisted with hyperbranched surfactant. *Optik (Stuttgart)*, 158, 522-534. 10.1016/j.ijleo.2017.12.149

Suryawanshi, H., & Patil, D. R. (2019). Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanorod Array Grown on FTO Substrate. *Techno-Societal 2018* (pp. 963-970). Springer International Publishing. 10.1007/978-3-030-16848-3_88

Takci, D. K. (2022a). Synthesis, characterization and dielectric properties of rutile TiO₂ nanoflowers. *Journal of Crystal Growth*, 578, 126442. 10.1016/j.jcrysgr.2021.126442

Takci, D. K. (2022b). Synthesis, characterization and dielectric properties of rutile TiO₂ nanoflowers. *Journal of Crystal Growth*, 578, 126442. 10.1016/j.jcrysgr.2021.126442

Teodor, A. H., Monge, S., Aguilar, D., Tames, A., Nunez, R., Gonzalez, E., Rodríguez, J. J. M., Bergkamp, J. J., Starbird, R., Renugopalakrishnan, V., Bruce, B. D., & Villarreal, C. (2022). PEDOT-carbon nanotube counter electrodes and bipyridine cobalt (II/III) mediators as universally compatible components in bio-sensitized solar cells using photosystem I and bacteriorhodopsin. MDPI AG. 10.3390/ijms23073865

Villarreal, C. C., Monge, S., Aguilar, D., Tames, A., Araya, N., Aguilar, M., Ramakrishna, S., Thavasi, V., Song, Z., Mulchandani, A., & Venkatesan, R. (2022). Bio-sensitized solar cells built from renewable carbon sources. *Materials Today Energy*, 23, 100910. 10.1016/j.mtener.2021.100910

Villarreal, C. C., Sandoval, J. I., Ramnani, P., Terse-Thakoor, T., Vi, D., & Mulchandani, A. (2022). Graphene compared to fluorine-doped tin oxide as transparent conductor in ZnO dye-sensitized solar cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3)10.1016/j.jece.2022.107551

- Wassie, Y. T., & Adaramola, M. S. (2021). Socio-economic and environmental impacts of rural electrification with Solar Photovoltaic systems: Evidence from southern Ethiopia. *Energy for Sustainable Development*, 60, 52-66. 10.1016/j.esd.2020.12.002
- Wen, J., Li, X., Liu, W., Fang, Y., Xie, J., & Xu, Y. (2015). *Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials*. Elsevier BV. 10.1016/s1872-2067(15)60999-8
- Yang, Z., Wang, B., Cui, H., An, H., Pan, Y., & Zhai, J. (1900). Synthesis of Crystal-Controlled TiO₂ Nanorods by a Hydrothermal Method: Rutile and Brookite as Highly Active Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry. C*, 119(29), 16905-16912. 10.1021/acs.jpcc.5b02485
- Zhang, Y., Gao, Y., Xia, X. H., Deng, Q. R., Guo, M. L., Wan, L., & Shao, G. (2010). Structural engineering of thin films of vertically aligned TiO₂ nanorods. *Materials Letters*, 64(14), 1614-1617. 10.1016/j.matlet.2010.04.048
- Zuñiga Rivera Daniela, Murillo Sojo Paola, Aguilar Rojas Dariana, Carmona Cordoba Monica, Sanabria Joaquin, & Villarreal Claudia. (2021). Synthesis of TiO₂ nanorods on FTO by hydrothermal method.

Cronograma

CRONOGRAMA

		Semana																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
OE 1	1.Revisión bibliográfica acerca de los principales parámetros que afectan la síntesis de las nanobarras de TiO ₂ anatásico.	X	X	X	X	X			X	X	X	X							
OE 1	2.Preparación de la placa base para propiciar los centros de nucleación de las nanobarras.	X	X	X	X														
OE 1	3.Preparación de la solución de sintetización de las nanobarras.	X	X	X	X														
OE 1	4.Adición de la solución de síntesis a las placas base tratadas anteriormente.	X	X	X	X														
OE 1	5.Introducción de las muestras en un horno a la temperatura adecuada de crecimiento.	X	X	X	X														
OE 1	6.Lavado y secado de las muestras luego de su extracción del horno.	X	X	X	X														
OE 2	1.Preparación de muestras para cada técnica de caracterización.			X	X	X													
OE 2	2.Caracterización de muestras y obtención de resultados por medio de imágenes o gráficos correspondiente a cada técnica de caracterización.			X	X	X	X	X	X	X									
OE 2	3.Interpretación de resultados.				X	X	X	X			X	X	X	X	X	X			

										X	X									
OE 3	1.Preparación de muestras para cada técnica de caracterización.									X	X									
OE 3	2.Caracterización de muestras y recolección de resultados.									X	X	X	X							
OE 3	3.Interpretación de resultados.									X	X	X	X	X	X	X	X	X		
OE 4	1.Construcción del armazón de la celda biofotovoltaica.														X					
OE 4	2.Incorporación del fluido electrolítico.														X					
OE 4	3.Incorporación del contra electrodo.														X					
OE 4	4.Exposición de la celda a luz solar.														X					
OE 4	5.Medición de voltaje y corriente.														X					
OE 4	6.Interpretación de resultados.														X	X	X	X		
Informe primer avance	Redacción del informe del primer avance.	X	X	X	X															
Informa segundo avance	Redacción del informe del segundo avance.									X	X	X	X	X	X					
Informe final	Redacción del informe final.														X	X	X	X		
Informa final corregido	Corrección del informe final.																			X