

Instituto Tecnológico de Costa Rica

Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

“Evaluación del efecto de la incorporación de CNT, y capa semilla en fotoánodos de TiO_2 para celdas solares sensibilizadas con la proteína fotosistema I”

Proyecto de graduación para optar por el título de Ingeniero en Materiales con el grado académico de Licenciatura

Realizado por: José Daniel Zelada Ramírez

Profesor Guía: Ph.D. Claudia Chaves Villarreal

Profesor Lector: M.Sc. William Jesus Benavides Ramírez

Profesor Lector: M.B.A. José Alberto Ramírez Picado

Cartago 2022

Escuela Acreditada por el Canadian Engineering Accreditation Board (CEAB)



Resumen

Palabras clave: Celda solar biosensibilizada, Nanobarras de dióxido de Titanio, Nanotubos de carbono, Funcionalización, Nanopartículas de dióxido de titanio.

La investigación de celdas solares se ha realizado a partir de la década de los 1950s cuando inició el desarrollo de los dispositivos de primera generación. A lo largo de los años la tecnología que utilizan las celdas solares para generar energía ha cambiado con el objetivo de fabricar dispositivos que utilicen materiales más accesibles, biocompatibles y con la capacidad de obtener una eficiencia más alta con un costo más bajo. A partir del año 1991, la investigación realizada por Oregan y Grätzel con celdas solares sensibilizadas dio inicio al desarrollo de las celdas solares de tercera generación. Uno de los avances de la tercera generación de celdas solares es el uso de semiconductores nanoestructurados sensibilizados con moléculas de origen biológicos, *i.e.* bio-sensibilizados. En este trabajo se investigan estrategias para mejorar el desempeño de celdas solares bio-sensibilizadas con fotosistema 1 (PS1), la proteína responsable de convertir la energía solar en energía electroquímica en plantas y algas verdes. Se explora el efecto de la adición de nanopartículas de Dióxido de Titanio (TiO_2) y nanotubos de carbono (CNT), a fotánodos de NRs (NRs por sus siglas del inglés “*nanorods*”) de TiO_2 en el desempeño fotovoltaico de los dispositivos. Para esto se realiza primero la síntesis de fotoánodos sin ningún tipo de modificación, solamente con NRs de TiO_2 , y posteriormente con la adición de CNTs, y nanopartículas de TiO_2 . Se realiza la caracterización de los fotoánodos por medio de imágenes Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para observar la morfología de la capa de nanoestructuras obtenida en los fotoánodos y determinar sus dimensiones. Se observó que la adición de CNTs y NPs de Ti disminuyen el grosor de las NRs mientras que se confirma la adición de NPs en la superficie de las NRs de Ti con el postratamiento con TiCl_4 . Se aplican ensayos de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), Raman y Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) para adquirir información acerca de la composición química y cristalinidad de las nanoestructuras de los fotoánodos. Se confirmó la incorporación de los CNTs y FCNTs en las NRs además de Ti rutilico en todas las muestras. Adicionalmente, la funcionalización de los CNTs facilita su adherencia a la matriz de las NRs de Ti. Se realizan espectroscopías de absorbancia y fluorescencia UV-Visible para determinar las propiedades ópticas de los fotoánodos y extrapolar información sobre su estructura electrónica. Se identificó que la muestra PRE es la que presenta un % de transmisión más alto mientras que la

de un menor valor es la PRE-POS. La adición de CNTs sin funcionalizar incrementa los defectos en las NRs correspondientes a vacancias de oxígeno. Posteriormente, se realiza la caracterización de las celdas solares con cada uno de los fotoánodos sintetizados para obtener su desempeño fotovoltaico en términos de su voltaje de corriente abierta (V_{OC}), corriente de corto circuito (I_{SC}) o densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}), factor de llenado (FF), eficiencia (%PCE) e impedancia. El mejor desempeño se encontró en la muestra PRE seguida de la PRE-FCNT, mientras que la REFA fue la que menor eficiencia presentó. En términos de impedancia las muestras PRE y PRE-FCNT presentan una menor impedancia.

Abstract

Key words: Biosensitized solar cells, Titanium dioxide nanorods, Carbon nanotubes, Functionalization, Titanium dioxide nanoparticles.

The investigation of solar cells has been taking place since the decade of the 1950s where the development of the initial first generation solar cells initiated. Throughout the years the development of new technologies of solar cells has led to the use of materials that are more accessible, biocompatible and capable of generating a higher efficiency at a lower market cost. At the year 1991, the investigation of Oregan and Grätzel with sensibilized solar cells lead to the development of third generation solar cells. One of the technologies that are included in the third generation of solar cells is the use of biosensibilized nanostructures of semiconductors with proteins extracted from microorganisms of animal or vegetable origin. In this work an exploratory study is performed about the effect of the addition of carbon nanotubes (CNT), functionalized carbon nanotubes (fMWCNT) and nanoparticles of Titanium Dioxide (TiO₂) on the photovoltaic performance of photoanodes composed of TiO₂ nanorods biosensibilized with photosystem 1 (PS1). The synthesis of the photoanodes is performed first without any modification, obtaining a photoanode of only nanorods of TiO₂, and then with the addition of CNTs, fMWCNTs or a treatment with TiO₂ nanoparticles before or after the synthesis of the nanorods. Additionally, the characterization of the photoanodes is performed by the obtention of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) images to observe the resulting nanostructure in the photoanode as well as their dimensions. It was observed that the addition of CNTs and Ti NPs make NRs thinner while the deposition of Ti NPs on the surface of the NRs with the posttreatment with TiCl₄. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Raman and X Ray Diffraction (XRD) tests to acquire information about their chemical composition and crystallinity. The incorporation of CNTs, FCNT and rutile Ti was confirmed in all the samples. Additionally, the functionalization of CNTs facilitates their adherence on a Ti NRs matrix. UV-Visible tests to obtain their optical properties and Fluorescence testing to determining possible defects present in their nanostructure. It was identified that the sample PRE presents a higher transmission % while the sample PRE-POS obtained the lowest transmission %. The addition of CNTs without functionalization increments the defects in the NRs, corresponding to oxygen vacancies. Finally, the characterization of a solar cells with each photoanode is performed to obtain its photovoltaic performance in terms of its open circuit voltage (V_{OC}), short circuit current (I_{SC}) or short circuit current density (J_{SC}), fill factor (FF),

efficiency (%PCE) and impedance. The best performance corresponds to the PRE sample followed by the PRE-FCNT sample. The REFA sample presented the lowest efficiency. The samples PRE and PRE-CNT obtained the lowest impedance.

Acta de Entrega del Informe Final del Proyecto Final de Graduación

Se certifica que se ha recibido el Informe Final del Proyecto Final de Graduación, realizada por el estudiante José Daniel Zelada Ramírez, carné 2014089337, la cual se titula: “Evaluación del efecto de la incorporación de CNT, y capa semilla en fotoánodos de TiO₂ para celdas solares sensibilizadas con la proteína fotosistema I” y que se realizó en el Laboratorio de Biotrónica en el 2^{do} Semestre de 2022.

El Proyecto Final de Graduación es un requisito académico del Programa de Licenciatura 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

TEC | Tecnológico
de Costa Rica

Firmado digitalmente por
CLAUDIA CHAVES
VILLARREAL (FIRMA)
Ubicación: Cartago, Costa Rica
Fecha: 2022.11.30 10:02:52
-06'00'

José Daniel Z

Ph.D. Claudia Chaves Villarreal

Profesora Guía

José Daniel Zelada Ramírez

Estudiante

WILLIAM JESUS
BENAVIDES RAMIREZ
(FIRMA)

Firmado digitalmente por
WILLIAM JESUS BENAVIDES
RAMIREZ (FIRMA)
Fecha: 2022.11.29 22:43:05 -06'00'

M. Sc. William Jesus Benavides Ramírez

Profesor Lector

JOSE ALBERTO RAMIREZ
PICADO (FIRMA)

Firmado digitalmente por JOSE
ALBERTO RAMIREZ PICADO (FIRMA)
Fecha: 2022.11.29 15:38:10 -06'00'

MBA José Alberto Ramírez Picado

Profesor Lector

RONALD JIMENEZ
SALAS (FIRMA)

Firmado digitalmente por RONALD
JIMENEZ SALAS (FIRMA)
Fecha: 2022.12.01 07:35:10 -06'00'

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

Cartago, 2022

Constancia de Defensa Pública del Proyecto Final de Graduación

El presente Proyecto Final de Graduación titulado “ Evaluación del efecto de la incorporación de CNT, y capa semilla en fotoánodos de TiO₂ para celdas solares sensibilizadas con la proteína fotosistema I” y realizado en el Laboratorio de Biotrónica de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica, durante el II Semestre de 2022, ha sido defendido, ante el Tribunal Examinador integrado por los profesores Claudia Chaves Villarreal, William Jesus Benavides Ramírez, José Alberto Ramírez Picado; como requisito para optar al grado de Licenciatura en Ingeniería en Materiales de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Este documento y su defensa ante el Tribunal Examinador han sido declarados:

Públicos

Confidenciales

TEC | Tecnológico
de Costa Rica

Firmado digitalmente por
CLAUDIA CHAVES VILLARREAL
(FIRMA)
Ubicación: Cartago, Costa Rica
Fecha: 2022.11.30 10:03:19 -06'00'

Ph.D. Claudia Chaves Villarreal

José Daniel Zelada Ramírez

Profesora Guía

Estudiante

**WILLIAM JESUS
BENAVIDES RAMIREZ
(FIRMA)**

Firmado digitalmente por
WILLIAM JESUS BENAVIDES
RAMIREZ (FIRMA)
Fecha: 2022.11.29 22:44:13 -06'00'

M. Sc. William Jesus Benavides Ramírez

Profesor Lector

**JOSE ALBERTO RAMIREZ
PICADO (FIRMA)**

Firmado digitalmente por JOSE
ALBERTO RAMIREZ PICADO (FIRMA)
Fecha: 2022.11.30 13:26:28 -06'00'

MBA José Alberto Ramírez Picado

Profesor Lector

**RONALD
JIMENEZ
SALAS (FIRMA)**

Firmado digitalmente
por RONALD JIMENEZ
SALAS (FIRMA)
Fecha: 2022.12.01
07:36:00 -06'00'

M. Et. Ronald Jiménez

Director Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

CARTA DE PUBLICACIÓN

Fecha: 29/11/22

SIBITEC

Señores

Instituto Tecnológico de Costa Rica Sistema de
Bibliotecas del Tecnológico

Yo, José Daniel Zelada Ramírez, n° cédula u otra: 116470911, envío al Sistema de Bibliotecas del Tecnológico (SIBITEC), el Trabajo Final de graduación, del cual soy autor¹, para optar por el grado de Licenciatura en la carrera de Ingeniería en Materiales con Énfasis en Producción Industrial, presentado en la fecha 29/11/22, con el título del proyecto: Evaluación del efecto de la incorporación de CNT, y capa semilla en fotoánodos de TiO₂ paraceldas solares sensibilizadas con la proteína fotosistema I

para ser publicado en:

- Repositorio Institucional y Catálogo SIBITEC, con el objetivo de ser visualizado a través de la red Internet o
- Catálogo SIBITEC, uso exclusivo de la Comunidad TEC

Autorizo con embargo² Fecha para publicar: 5/12/22 En el caso de que no se pueda publicar seleccione:

- Confidencial Justificación: _____

Campus Tecnológico / Centro Académico: Campus Central Cartago

Correo electrónico: jzelada@estudiantec.cr / jdzalada96@gmail.com

Firma de estudiante: 

No carné: 2014089337

N° cédula u otra: 116470911

Firma de estudiante: -

José Luis / Z

¹ En el caso de que el TFG sea elaborado por varios autores, cada autor debe enviar la carta de publicación

² Embargo: período de tiempo durante el cual el acceso o consulta a una publicación no está disponible.

Agradecimientos

Quisiera agradecer primero a Dios y a mis padres por darme la posibilidad de estudiar en esta institución y por siempre apoyarme hasta el final. A la Profesora Ph. D. Claudia Chaves Villarreal por darme la oportunidad de realizar este proyecto y por guiarme a lo largo de este camino. A los miembros del Laboratorio de Biotrónica que realizaron los demás componentes de la celda solar. Al profesor Ernesto Montero Zeledón y a las asistentes del LEMIC por ayudarme a realizar los análisis de espectroscopía Raman, UV-Visible y Fluorescencia. Al profesor Esteban Avendaño del CICIMA en la UCR por facilitarnos el uso del equipo del SEM. A los profesores Leslie Pineda y Jean Sanabria del CELEQ en la UCR por permitirnos utilizar el equipo del simulador solar. Al profesor Ricardo Starbird de la escuela de química del TEC, CELEQ y CICIMA por facilitarnos CNTs. Al profesor Barry Bruce de la Universidad de Tennessee en Knoxville por facilitar los datos de referencia de sus investigaciones pasadas.

Dedicatoria

Quisiera dedicarle este trabajo a mis padres que siempre me apoyaron hasta el final.

Índice

Resumen	2
Abstract	4
Acta de Entrega del Informe Final del Proyecto Final de Graduación.....	6
Constancia de Defensa Pública del Proyecto Final de Graduación.....	7
Carta de Entendimiento	8
Agradecimientos	9
Dedicatoria	10
Índice	11
Índice de Figuras.....	14
Índice de Tablas	16
1. Introducción	17
1.1. Identificación de la Empresa.....	17
1.2. Justificación	18
1.3. Objetivos.....	21
1.3.1. Objetivo General.....	21
1.3.2. Objetivos Específicos.....	21
1.4. Alcances y Limitaciones.....	22
1.4.1. Alcances	22
1.4.2. Limitaciones.....	22
2. Marco Teórico	23
2.1 Componentes de una DSC	23
2.1.1 Conductor transparente	25
2.1.2 Fotoánodo	25
2.1.3 Fotosensibilizador	27
2.1.4 Electrolito	27
2.1.5 Contraelectrodo.....	28
2.2 Funcionamiento de una celda solar.....	30
2.2.1 Nivel de Fermi	31
2.3 Método hidrotermal.....	32
2.4 Parámetros del proceso de síntesis hidrotermal de las NRs de TiO ₂	36

2.4.1	Temperatura de reacción.....	36
2.4.2	Tiempo de reacción	36
2.4.3	Tipo de solvente.....	37
2.4.4	Precursor de titanio.....	37
2.4.5	pH de la solución	38
2.4.6	PS1.....	38
2.5	Funcionalización de CNT	42
2.6	Parámetros fotovoltaicos de medición en una celda solar	42
2.6.1	Voltaje de circuito abierto	43
2.6.2	Corriente de corto circuito	44
2.6.3	Factor de llenado.....	45
2.6.5	Eficiencia.....	46
2.6.6	Resistencia en serie Óhmica (R_s)	47
2.6.7	Resistencia de recombinación de electrones en la interfase del TiO_2 y el electrolito (R_K)	47
3.	Materiales y Métodos.....	48
3.1	Síntesis de NRs	48
3.1.1	Limpieza	48
3.1.2	Funcionalización de los CNTs	49
3.1.3	Activación de los vidrios conductores.....	50
3.1.4	Tratamiento con $TiCl_4$	50
3.1.5	Preparación de la solución precursora	51
3.1.6	Crecimiento de las NRs de TiO_2	51
3.1.7	Extracción del autoclave y limpieza de las muestras sintetizadas.....	51
3.1.8	Fabricación de fotoánodos de NPs de TiO_2	52
3.2	Preparación de fotoánodos para el ensamble de las celdas solares.....	52
3.3	Deposición de la proteína.....	53
3.4	Ensamble de la celda solar	53
3.5	Caracterización	54
4.	Resultados y Análisis	58
4.1	SEM	58
4.2	Espectroscopía Raman	62
4.3	UV-Visible	65
4.4	Fluorescencia	69

4.5 EDS	72
4.6 Desempeño fotovoltaico de las celdas solares de NRs bio-sensibilizados con fotosistema I	74
5. Conclusiones y recomendaciones	81
6. Bibliografía.....	83

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo de energía proyectado en países desarrollados y en desarrollo en los próximos 20 años (A. Omar et. al., 2020).....	18
Figura 2. Uso de distintas fuentes de generación de energía en los últimos 20 años y su proyección para los próximos 20 años (A. Omar et. al., 2020).....	19
Figura 3. Estructura de una DSC (A. Omar et. al., 2020).....	25
Figura 4. Configuraciones electrónicas de las especies de Co(II) y Co(III) (Y. Saygili et. al., 2019).....	28
Figura 5. Ubicación energética del nivel de Fermi dentro de un material (N. M. Noh & N. Z. I. Hashim, 2021).....	32
Figura 6. Tendencia de ubicación energética del nivel de Fermi en un semiconductor de tipo a) P y b) N (N. M. Noh & N. Z. I. Hashim, 2021).....	32
Figura 7. Molécula del precursor de titanio TBT (Sigma-Aldrich, 2022).....	33
Figura 8. Reacciones de hidrólisis, protonación, olación y oxolación que ocurren durante el proceso de síntesis hidrotermal (M. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021).....	34
Figura 9. Mecanismo de crecimiento de las NRs de TiO ₂ (M. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021).....	35
Figura 10. Molécula de PS1 en su forma de a) trímero extraído de la cianobacteria <i>Terminosococcus elongatus</i> y b) monómero extraído de la planta <i>Pisum sativum</i> (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014).....	40
Figura 11. Absorción de distintos tipos de moléculas o agentes sensibilizadores en función de la longitud de onda (B. D. Bruce & A. H. Teodor, 2020).....	41
Figura 12. Estructura de los MWCNTs antes y luego de la funcionalización con H ₂ SO ₄ y HNO ₃ (M. Keerthi et. al., 2022).....	42
Figura 13. Representación gráfica de una gráfica I-V de una celda solar (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).....	46
Figura 14. Esquema de circuito equivalente de la celda solar bio-sensibilizada con PS1 (C. C. Villarreal, A. Mulchandani et. al., 2022).....	54
Figura 15. Imágenes SEM de las NRs presentes en las muestras a), b) y c) REFA, d), e) y f) REFB, g), CNT, y k) PRE-POS y m) PRE-FCNT e imágenes TEM de las NRs con NPs de la muestra n) y l) PRE-POS.....	61
Figura 16. Espectros Raman de las muestras a) REFA, b) REFB, c) CNT, d) PRE-FCNT y e) PRE-POS.....	64
Figura 17. Espectros de % de transmisión en función de la longitud de onda para las muestras REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS.....	66
Figura 18. Gráficas de Tauc para la determinación de la energía de ancho de banda para las muestras a) REFB, b) CNT, c) PRE, d) PRE-FCNT y e) PRE-POS.....	68
Figura 19. Curvas de emisión obtenidas para las muestras REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS utilizando excitación de 330nm.....	70
Figura 20. Curvas de excitación obtenidas para las longitudes de onda de a) 396 nm, b) 408 nm.....	72
Figura 21. Espectros de EDS para las muestras CNT, PRE y PRE-FCNT.....	74
Figura 22. Circuito equivalente de la celda solar bio-sensibilizada con PS1.....	76
Figura 23. Fotoánodos sensibilizados con PS1 para uso en celdas solares a) REFA, b) REFB, c) CNT, d) PRE, e) PRE-FCNT y f) PRE-POS.....	77
Figura 24. Gráfica I-V de la fotocorriente obtenida para las muestras REFA, REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT en condiciones de luz y oscuridad.....	78
Figura 25. Gráfica en el primer cuadrante de la curva I-V y potencia para las muestras REFA, REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT.....	79

Figura 26. Gráfica de Bode phase para la impedancia de las muestras REFA, REFB, CNT, PRE y PRE-FCNT 80

Figura 27. Gráfica de impedancia (a) de fase de Bode y (b) Nyquist 80

Índice de Tablas

Tabla 1. Resultados de investigaciones previas utilizando CNT o PEDOT como contraelectrodo	30
Tabla 2. Variables para la síntesis de NRs de TiO ₂	48
Tabla 3. Perímetro, longitud y grado de orientación de las NRs observadas en SEM.....	62
Tabla 4. Energías de ancho de banda promedio para las muestras REFB, CNT y TNR25.....	67
Tabla 5. Contenido en porcentaje de masa de cada elemento presente en las muestras CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS	74
Tabla 6. Indicadores de desempeño fotovoltaico de celdas bio-sensibilizadas con PSI.....	77

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. Los proyectos de investigación que comprende este laboratorio son la construcción y caracterización de celdas solares utilizando agentes bio-sensibilizadores y la síntesis de nanomateriales para distintas aplicaciones de generación y almacenamiento de energía. Los integrantes del Laboratorio de Biotrónica han publicado diversos artículos científicos en estos campos y han participado en distintas conferencias internacionales.

Este proyecto final de graduación se enmarca en el proyecto VIE “Fabricación de celdas biosolares a partir de biomasa de microalgas: Doble cosecha de la energía solar para producción de proteínas fotosintéticas y energía fotovoltaica”. Este proyecto VIE es la integración de los esfuerzos y amplia experiencia de dos grupos de investigación del TEC liderados por mujeres, el Laboratorio de Microalgas y el de Biotrónica, y un grupo líder a nivel mundial en celdas biosolares, el Laboratorio del Dr. Barry Bruce de la University of Tennessee Knoxville (UTK). Este conjunto propone la producción de la proteína fotosintética fotosistema I (PSI por sus siglas del inglés “*photosystem I*”) PSI a partir de microalgas *Arthrospira máxima*, la caracterización de sus propiedades optoelectrónicas y su aplicación en celdas solares bio-sensibilizadas. Las microalgas serán producidas en lagunas grandes expuesta a luz solar natural en el trópico y la extracción de su biomasa se realizará por métodos ya desarrollados por el Laboratorio de

Microalgas. La extracción, purificación y caracterización bioquímica de la PSI se realizará por medio de transferencia tecnológica de UTK al TEC. Las propiedades optoelectrónicas de la PSI aislada se caracterizarán por un método dielectroforético novedoso usando electrodos nanodistanciados desarrollado por Dr. Leonardo Lesser-Rojas de la Universidad de Costa Rica. Así se puede estudiar la conductividad de PSI y su interacción con el electrodo, un sistema similar a PSI en una celda bioPV. El grupo de Biotrónica trabajará en avanzar el fotoánodo de la celda biosensibilizada, mejorando la nanoestructura del semiconductor TiO_2 y el método de inmovilización con orientación preferencial de la PSI. La tecnología desarrollada en este proyecto tiene como fin realizar una doble cosecha de la energía solar para generación de energía renovable usando la fotosíntesis, primero en el crecimiento de microalgas a partir de nutrientes de aguas residuales y fijación de CO_2 , y, segundo, generando energía fotovoltaica en las celdas biosolares de PSI.

1.2. Justificación

La humanidad utiliza mayoritariamente combustibles fósiles como el carbón, el gas natural y el petróleo para cubrir la demanda de energía mundial actualmente se. Se proyecta que la demanda de energía en distintos países en desarrollo va a tender a aumentar en los próximos 20 años, como se observa en la **figura 1**. (A. Omar *et. al.*, 2020).

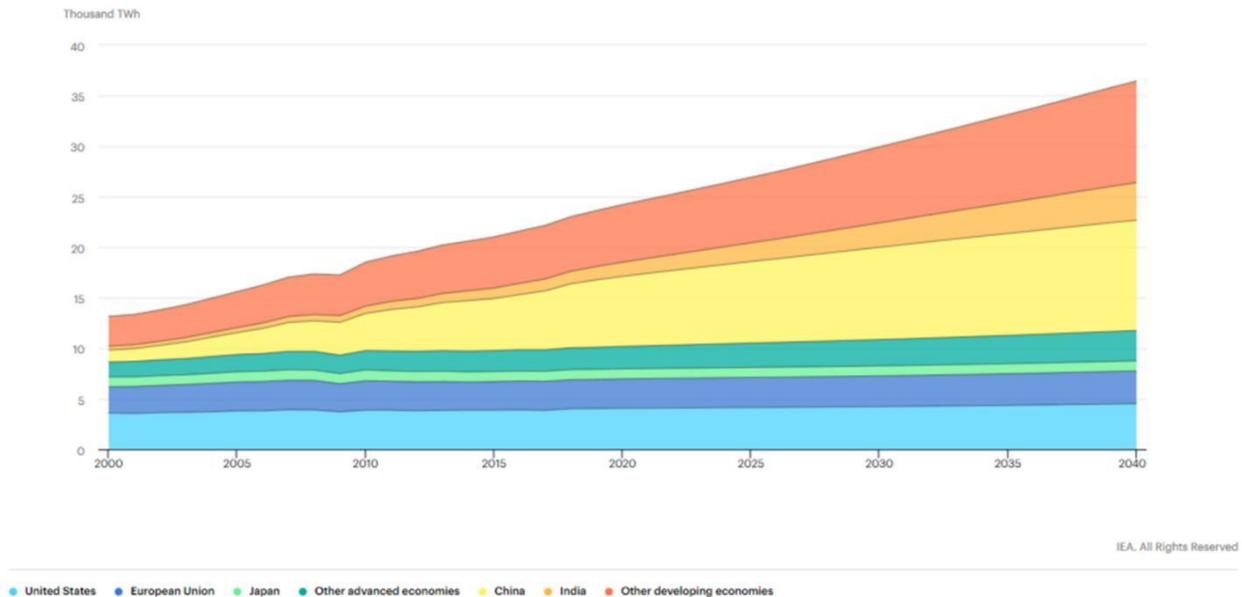


Figura 1. Consumo de energía proyectado en países desarrollados y en desarrollo en los próximos 20 años (A. Omar *et. al.*, 2020).

En el mismo periodo de tiempo se presenta una estima del uso de distintas tecnologías para la generación de energía eléctrica en la **figura 2**. Para el caso de los combustibles fósiles se estima que solamente va a aumentar significativamente el uso de gas natural. Por otro lado, el uso de fuentes de energía renovables incrementará significativamente en especial la generación de energía solar.

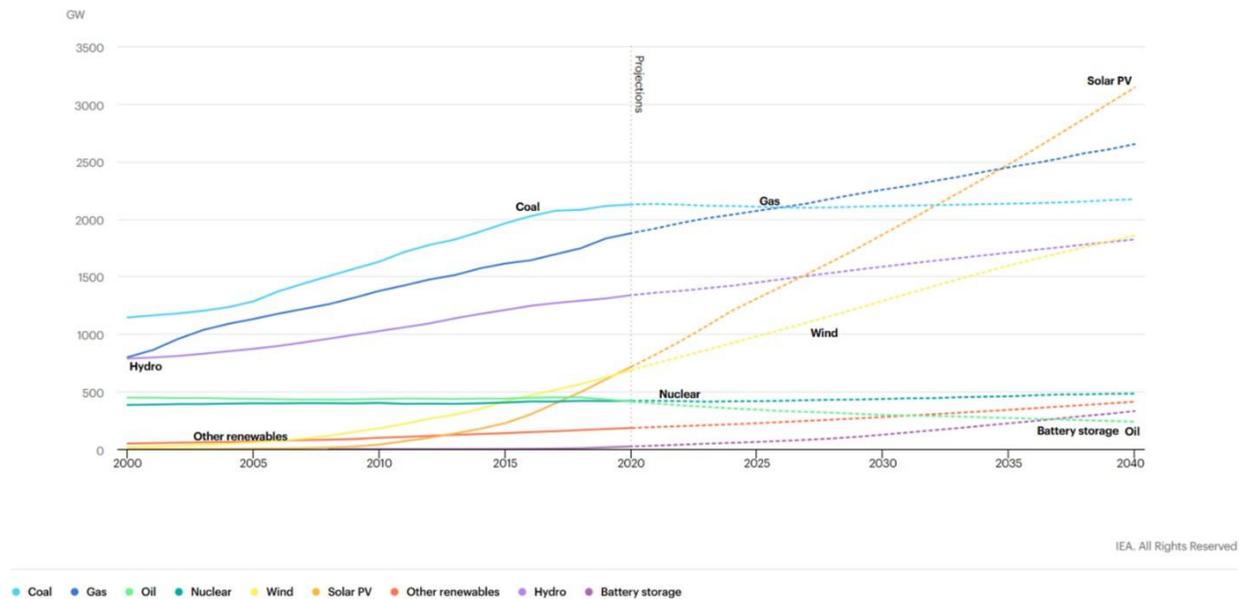


Figura 2. Uso de distintas fuentes de generación de energía en los últimos 20 años y su proyección para los próximos 20 años (A. Omar et. al., 2020).

Una de las tecnologías de energías limpias que se han desarrollado para la mitigación del cambio climático es la energía solar. La tecnología de celdas solares se puede clasificar en 3 generaciones dependiendo de los materiales que utilicen y cómo se realiza la generación de energía. Las celdas de primera generación de celdas solares corresponden a las que se desarrollaron inicialmente, fabricadas con silicio para conseguir un efecto fotovoltaico. Esta clase de celdas puede alcanzar una eficiencia de alrededor del 25%. La segunda generación de celdas solares utiliza compuestos como el telurio de cadmio, silicio amorfo o selenuro de indio-cadmio-bronce en forma de capas delgadas como el agente que genera la actividad fotovoltaica. En comparación con las celdas solares de primera generación, las de segunda generación tienen menor eficiencia, oscilando entre el 10% y 20%. Las celdas solares de tercera generación utilizan otro tipo de materiales para generar la energía eléctrica proveniente del sol. Algunos de los tipos

de celdas solares que entran en esta categoría son celdas solares con agentes orgánicos, celdas solares con perovskita, celdas solares con puntos cuánticos (QD por sus siglas en inglés de “*quantum dots*”) y celdas solares sensibilizadas con tinte (DSC por sus siglas en inglés de “*dye-sensitized solar cells*”). Cada una de estas clases de celdas solares se han obtenido distintos valores de eficiencia, siendo de aproximadamente 11%, 22%, 10% y 13% respectivamente. Dentro de las DSC se pueden encontrar las celdas solares bio-sensibilizadas (BSC), que utilizan biomoléculas extraídas de seres vivos como agentes sensibilizadores. Teóricamente las DSC tienen el potencial para alcanzar una eficiencia de alrededor del 32%, lo que las pondría por delante de las celdas solares de primera generación (A. Omar *et. al.*, 2020).

Para que una celda solar de tercera generación, como lo son las DSC, pueda introducirse en el mercado y que desplace a las de primera y segunda generación, que se utilizan mayoritariamente, es necesario que puedan cumplir con 4 condiciones específicas. Estas son tener un bajo costo, una alta eficiencia, una alta confiabilidad y una larga vida útil. Se han realizado distintas investigaciones en la modificación de los componentes de una DSC con el objetivo de aumentar su eficiencia. Uno de los componentes en los que se han realizado diversas investigaciones es el fotoánodo. La función del fotoánodo en una DSC es la de proporcionar una superficie en la que se pueda incorporar el tinte y la de conducir los electrones excitados desde el tinte hacia el circuito externo conectado a la celda solar (J. Wang *et. al.*, 2021). Para el caso del fotoánodo es posible utilizar agentes dopantes, distintos tintes o tipos de morfologías de las nanoestructuras que lo componen. El área superficial disponible para el alojamiento del tinte o las biomoléculas es uno de los factores más importantes para conseguir un mayor número de excitones generados por el efecto fotovoltaico.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Estudiar el desempeño de nanobarras (NRs por sus siglas en inglés) de TiO_2 dopadas con nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés), y nanopartículas (NP por sus siglas en inglés) de TiO_2 en el fotoánodo de celdas solares bio-sensibilizadas con la proteína fotosintética fotosistema I.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar los fotoánodos de NRs de TiO_2 y adicionando CNTs y NPs de TiO_2 .
- Determinar la morfología, presencia de CNTs y NPs, composición química y defectos superficiales de las NRs sintetizadas por medio de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas del inglés “*Scanning Electron Microscopy*”), microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas del inglés “*Transmisión Electron Microscopy*”), espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés “*Energy Dispersive Spectroscopy*”), espectroscopía Raman y fluorescencia.
- Determinar las propiedades ópticas de las NRs sintetizadas por medio de las técnicas de espectroscopía de transmitancia de Ultravioleta Visible (UV-Visible).
- Caracterizar el efecto del dopaje de las NRs de TiO_2 con CNTs y NPs en las propiedades eléctricas de las celdas solares bio-sensibilizadas con fotosistema I.

1.4. Alcances y Limitaciones

1.4.1. Alcances

En este proyecto se evaluarán las propiedades químicas, ópticas y eléctricas de fotoánodos compuestos por NRsNRs de TiO_2 con un dopaje de nanotubos de carbono y con y sin la presencia de un recubrimiento adicional de TiO_2 . Para esto se realizará la síntesis de las NRsNRs sobre un vidrio conductor con una capa de FTO contemplando la temperatura, tiempo de permanencia, concentración del agente precursor de titanio y razón de volumen entre el HCl y el agua en la solución precursora. De esta forma, se puede obtener una morfología de NRs de TiO_2 en el fotoánodo de la celda solar. Igualmente se considerará la adición de los nanotubos de carbono y del recubrimiento adicional de TiO_2 al proceso de síntesis contemplando la funcionalización de los nanotubos de carbono y la cantidad que se adiciona a la solución precursora. Los resultados de las caracterizaciones se compararán con los obtenidos en muestras de fotoánodos compuestos solamente por NRs de TiO_2 para verificar la variación de propiedades y desempeño del fotoánodo en una celda solar bio-sensibilizada con PSI.

1.4.2. Limitaciones

En este proyecto solamente se considerará la síntesis del fotoánodo de una celda solar bio-sensibilizada por lo que no se consideraran sus demás componentes en el estudio de su desempeño. No se cambiará significativamente el proceso de síntesis de las NRs de TiO_2 solamente variando algunos parámetros para modificar su morfología o para incorporar los nanotubos de carbono.

Al ser este un proyecto completamente experimental y no un proceso producto a ninguna escala, no se realizará un análisis económico de costos.

2. Marco Teórico

2.1 Componentes de una DSC:

El principio físico fotovoltaico con el que funcionan las celdas solares fue descubierto en 1839 por parte de Becquerel cuando observó la fotosensitividad del selenio (A. Agrawal *et. al.*, 2022). La tecnología de las celdas solares puede trazarse desde el año 1954 en donde en los laboratorios Bell se desarrollan las primeras celdas solares. A lo largo de los años se han producido distintos tipos de celdas solares que pueden clasificarse en 3 generaciones de acuerdo con el tipo de tecnología que utilizan para generar energía eléctrica a partir de la energía solar recolectada. Las celdas solares de primera generación utilizan monocristales y policristales de silicio o de galio-arsénico (A. Agrawal *et. al.*, 2022). Al ser esta generación de celdas solares la más desarrollada y confiables es la más popular dentro del mercado actual. Sin embargo, las celdas solares de primera generación son las más caras de producir debido a los materiales y los procesos de fabricación que utilizan lo que resulta en que estas tengan un alto precio de venta en el mercado. Esto junto al cambio en su eficiencia con la temperatura son las principales desventajas que poseen las celdas solares de primera generación (A. Agrawal *et. al.*, 2022). Las celdas solares de segunda generación han sido desarrolladas a partir del año 1970. El tipo de tecnología que utilizan es la de compuestos químicos como Telurio de Cadmio, Diselenio de Cobre-Indio, Diselenio de Cobre-Indio-Galio, Sulfato de Cobre-Zinc-Estaño y Silicio amorfo en forma de polvo para fabricar una capa delgada (A. Agrawal *et. al.*, 2022). Los materiales que utilizan las celdas solares de segunda generación son difíciles de obtener lo que junto a su menor eficiencia respecto a las celdas solares de primera generación corresponden a sus principales desventajas. Las celdas solares de tercera generación fueron fabricadas por primera vez por Oregon y Grätzel en 1991 (D. Devadiga *et. al.*, 2021). Entre las celdas solares de tercera generación se pueden encontrar las tecnologías de puntos cuánticos (QD), perovskita orgánica e inorgánica, tintes orgánicos e inorgánicos y DSCs. Entre las cualidades de la tercera generación de celdas solares se pueden encontrar la capacidad de producir energía con una baja iluminación, bajo coste de producción y relativa durabilidad, lo que ha ocasionado un mayor interés por ellas recientemente (D. Devadiga *et. al.*, 2021). Otras celdas solares de tercera generación que emplean electrolitos de yoduro y tintes de rutenio II logran alcanzar una eficiencia del 11.9% con una iluminación completa (S. Matthew *et. al.*, 2014). Actualmente las celdas solares de tercera generación no se encuentran disponibles en el mercado a gran escala al estar en una etapa de desarrollo debido a

que aun no alcanzan una eficiencia lo suficientemente alta como para desplazar a las celdas solares de anteriores generaciones o debido a su comportamiento variable en distintas condiciones ambientales (A. Agrawal *et. al.*, 2022).

El desarrollo de las DSC inició en los años 1873 y 1887 en donde Hermann Wilhelm Vogel observa el cambio del comportamiento del Haluro de Plata en una solución de tinte cuando se le incide luz visible y cuando James Moser construye una celda solar utilizando el descubrimiento de Vogel obteniendo como resultado un bajo voltaje respectivamente (A. Agrawal *et. al.*, 2022). A lo largo de la década de los 1960s y 1970s se realizan distintas investigaciones en donde se sensibilizan semiconductores como el ZnO. Algunos de estos sensibilizadores son la cianina por Namba y Hishiki, rosa de bengala por Gerischer, clorofila por Tributsch y Rodamina B por Daltrozzo y Tributsch (A. Agrawal *et. al.*, 2022). Eventualmente se produce el cambio de semiconductor a TiO₂ por Spitler y Calvin en 1977 y en 1991 Grätzel desarrolla una celda solar con un fotoánodo de TiO₂ y un sensibilizador de rutenio que puede alcanzar una eficiencia de 7.1% (A. Agrawal *et. al.*, 2022). Con este modelo de celda solar se han realizado distintas investigaciones para buscar aumentar la eficiencia de las celdas solares. La eficiencia más alte reportada ha sido del 14.3% conseguida por el grupo de trabajo de Kakiage en el año 2015 en donde utilizaron un cosensibilizador de LEG4 y ADEKA-1 y un electrolito de Co^{II/III} basado en tri fenantrolina (A. Agrawal *et. al.*, 2022).

Una celda solar del tipo DSC posee diversos componentes que cumplen distintas funciones para generar un efecto fotovoltaico. A continuación se presentan cada uno de estos elementos y su función dentro de la celda solar en la **figura 3**.

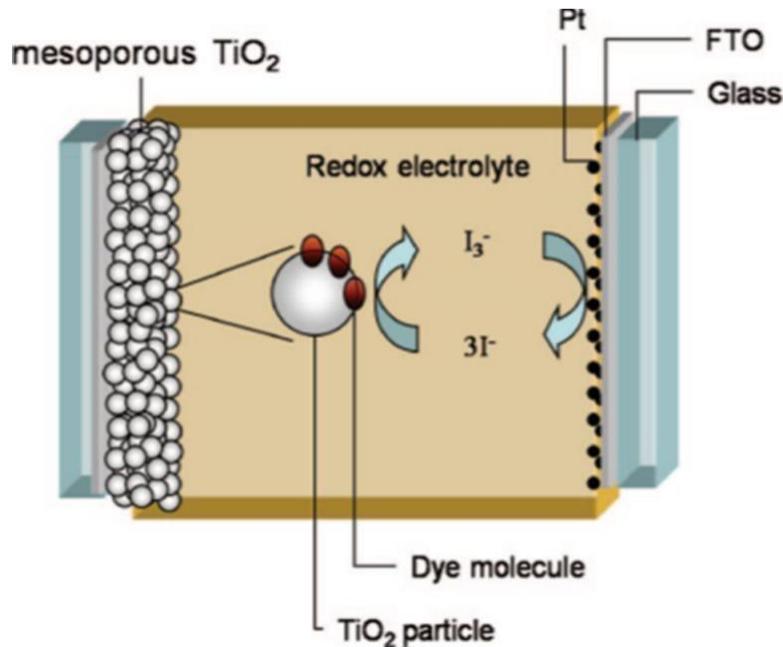


Figura 3. Estructura de una DSC (A. Omar et. al., 2020)

2.1.1 Conductor transparente:

Dentro de una DSC los conductores transparentes son los elementos que permiten la entrada de la luz solar hacia el fotoánodo y la conducción de los electrones libres hacia el circuito externo. Adicionalmente, ellos le proporcionan a la celda solar su estructura principal y encierran el electrolito en su interior. Dentro de las propiedades que debe tener un material para que pueda tener un buen desempeño como sustrato de una celda solar es necesario considerar sus propiedades ópticas como la transparencia y que sea un buen conductor eléctrico. Generalmente se buscan materiales que posean una transparencia de mínimo un 80% y una baja resistividad, para permitir el paso de la mayor cantidad posible de radiación hacia el fotoánodo y reducir la resistencia eléctrica que se opone a la corriente de electrones libres generada (Babar *et. al.*, 2020). Algunos ejemplos de sustratos utilizados en DSC son vidrios con una capa conductora de ITO, FTO o grafeno, siendo el segundo el que se utiliza comúnmente por su menor resistividad y mejores resultados de eficiencia conseguidos (Babar *et. al.*, 2020).

2.1.2 Fotoánodo:

El fotoánodo es el componente de una celda solar que transfiere los electrones excitados desde el tinte hasta el conductor transparente (Babar *et. al.*, 2020). Idealmente, un material que funcione como fotoánodo debe adherirse firmemente al sustrato, proporcionarle al sensibilizante la mayor

área superficial posible por medio su morfología y porosidad para que se puedan generar la mayor cantidad de excitones posibles, su resistencia a la fotocorrosión debe ser alta y debe ser capaz de facilitar la transferencia de electrones y poseer un ancho de banda bastante amplio (Babar *et. al.*, 2020).

Una forma de compensar la capacidad de absorber radiación del material del fotoánodo o facilitar la transferencia de electrones desde el tinte hacia el óxido metálico donde se encuentra alojado es por medio del dopaje. Dependiendo de la composición química de los agentes dopantes estos se pueden agrupar en metálicos y no metálicos. Estos se pueden adicionar al fotoánodo por medio de su mezcla durante el periodo de síntesis o con un proceso de deposición posterior. Entre los agentes dopantes que se pueden adicionar al TiO₂ se encuentran los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT por sus siglas en inglés) o de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés), donde sus diámetros se encuentran en un rango de 0.8 a 2 nm y 5 a 20 nm respectivamente (N. A. Karim *et. al.*, 2019). Los MWCNTs generalmente se producen a partir del enrollado de múltiples SWCNTs. Es posible que los CNTs posean sus extremos abiertos o cerrados. En el caso de los SWCNTs, los que tiene sus extremos cubiertos se conocen como “fulereno” (J. A. Oke *et. al.*, 2020). Los CNTs presentan la posibilidad de ajustar su comportamiento eléctrico dependiendo de sus dimensiones y morfología lo que ha hecho, junto a la capacidad que se tiene para producirlos en grandes cantidades, que sean un material de bastante interés para diversas aplicaciones como lo son la generación de energía o limpieza de agua contaminada (J. A. Oke *et. al.*, 2020).

El dopaje del semiconductor de TiO₂ con nanoestructuras unidimensionales o bidimensionales basadas en carbono como lo son los CNTs se realiza para mejorar el desempeño fotovoltaico del fotoánodo al combinar sus propiedades con las de los agentes dopantes. Algunas de estas propiedades son una mejor conductividad eléctrica, mayor resistencia mecánica y estabilidad térmica (I. S. Mustashar & M. R. Al-bahrani, 2021). El dopaje con nanomateriales de carbono ha desarrollado fotoánodos capaces de conducir más rápidamente los electrones excitados del tinte, mostrar una menor recombinación de electrones y absorber una mayor cantidad de tinte (I. S. Mustashar & M. R. Al-bahrani, 2021).

La incorporación de CNT o MWCNT al fotoánodo de TiO₂ produce un medio más eficiente para la transferencia de electrones desde el tinte hasta el fotoánodo al aumentar el potencial

positivo de la banda de conducción del material del fotoánodo. Al mismo tiempo los CNTs reducen en cierta medida las recombinaciones de electrones. De esta forma es posible obtener una densidad de corriente mayor lo que se traduce en un aumento en la eficiencia de la DSC. Adicionalmente la orientación de los CNTs con relación al fotoánodo puede afectar el desempeño de la celda solar al proporcionar una mayor conductividad estando en una orientación paralela (Babar *et. al.*, 2020). Los CNTs pueden ser susceptibles a la recombinación de electrones cuando estos se encuentran en contacto con el electrolito de la DSC, en especial si su concentración dentro del fotoánodo es muy alta (REF), por esta razón se estudiará la utilización del un recubrimiento de TiO₂ puro sobre los CNTs dopados. Una característica muy importante de los CNTs que debe ser tomada en cuenta si se desea adicionarlos al fotoánodo durante el proceso de síntesis es su hidrofobicidad.

2.1.3 Fotosensibilizador:

En una DSC el fotosensibilizador se refiere al tinte utilizado para sensibilizar el fotoánodo. Su función principal es la de absorber la radiación incidente del sol y transferir sus electrones excitados hacia la banda conductora del semiconductor en el que se encuentra alojado (Babar *et. al.*, 2020). El sensibilizante debe tener un amplio rango de longitudes de onda que pueda absorber, al ser el componente que absorbe la radiación solar. Adicionalmente, para que se dé el transporte de electrones rápidamente hacia el semiconductor, el orbital desocupado más bajo del sensibilizante (LUMO definir y mostrar imagen de niveles de energía) debe ser superior energéticamente a la banda de conducción del semiconductor. Adicionalmente la capacidad del tinte para recuperar los electrones perdidos debe mantenerse durante la vida útil de la celda solar. De esta forma la oxidación del tinte debe tener una carga positiva mayor que el potencial redox del electrolito. El tinte debe ser lo suficientemente durable en términos de resistencia térmica, electroquímica y fotoestabilidad para evitar su degradación a lo largo de la vida útil de la celda solar. Otra característica importante que se debe tener en cuenta cuando se elige un tinte para una celda solar es que esta se adhiera firmemente al semiconductor por lo que es necesario que cuente con grupos funcionales que lo permita (Babar *et. al.*, 2020).

2.1.4 Electrolito:

El electrolito dentro de una DSC tiene la función de transferir o reponer los electrones perdidos por el sensibilizante una vez estos se hayan excitado y dejado los huecos donde se encontraban en su capa de valencia y de regenerarse por medio de reducción en el contraelectrodo para que

sea posible el flujo de electrones dentro del circuito de la celda solar (Babar *et. al.*, 2020). Las características ideales que debe poseer un electrolito son facilitar el flujo de electrones a través de él por medio de un alto voltaje proporcionado por una alta carga positiva de reacción redox y una baja viscosidad, Además no debe alterar significativamente la radiación que entra a la celda solar y debe tener un buen contacto con el contraelectrodo y el fotoánodo (Babar *et. al.*, 2020).

Uno de los electrolitos que se utilizan para las DSC son los mediadores de Cobalto (Co). Generalmente para un electrolito se utiliza una pareja de Co(III/II) capaz de realizar reacciones redox con las cuales se dé la transferencia de electrones (Y. Saygili *et. al.*, 2019). El Co es más comúnmente encontrado en estas 2 formas oxidadas, Co(II) y Co(III) que poseen una estructura electrónica d^7 y d^6 respectivamente (Y. Saygili *et. al.*, 2019). Con esta configuración electrónica el Co(II) y Co(III) pueden tener un spin del electrón alto (HS) o bajo (LS) en función de la fuerza del agente ligante para recibir (σ) o aceptar (π) electrones (Y. Saygili *et. al.*, 2019). Como se presenta en la **figura 4** la configuración electrónica del Co(II) posee una organización d^7 con un estado cuarteto de alto spin y de doblete con bajo spin que pueden estar presentes dependiendo con la especie química con la que esté enlazado mientras que el Co(III) tiene una configuración electrónica d^6 con un estado singular de bajo spin, preferido por su baja energía, y un estado triplete de alto spin.

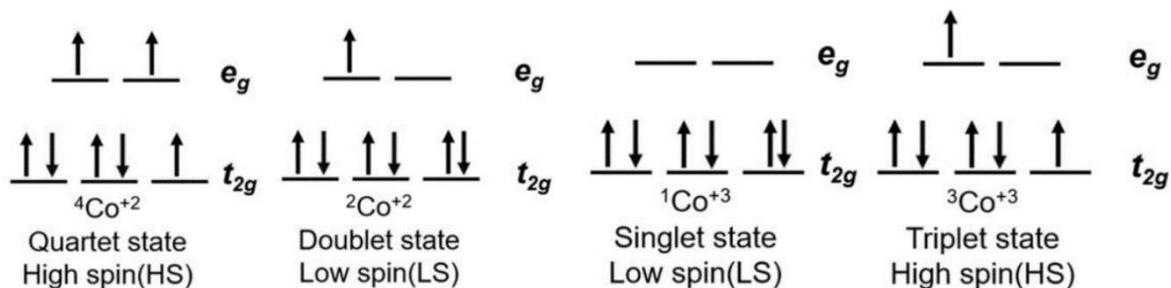


Figura 4. Configuraciones electrónicas de las especies de Co(II) y Co(III) (Y. Saygili *et. al.*, 2019).

2.1.5 Contraelectrodo:

El contraelectrodo tiene la función dentro de la DSC de reducir al electrolito una vez que este se oxida al ceder electrones al tinte (Babar *et. al.*, 2020). Generalmente se utiliza como contraelectrodo un recubrimiento de platino (Pt) depositado sobre el vidrio del sustrato debido a su fuerte acción electrocatalítica y su alta reflectividad (A. Agrawal *et. al.*, 2022). Para que un

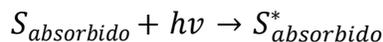
contraelectrodo influya positivamente en la eficiencia de una celda solar se deben reducir las recombinaciones por medio de una alta conductividad eléctrica, baja resistencia eléctrica, alta acción electrocatalítica, químicamente inerte y resistencia y estabilidad a la corrosividad del electrolito (A. Agrawal et. al., 2022). Aun así, se han realizado investigaciones para encontrar un sustituto para el Pt debido a su baja resistencia a la corrosión con un electrolito de (I^-/I_3^-) y su elevado costo (Babar et. al., 2020), que hacen que no sea un material ideal para la producción en masa. Uno de los materiales con los que se han realizado investigaciones para sustituir el Pt del contraelectrodo son los materiales basados en carbono, por sus buenas propiedades como una alta conductividad eléctrica, alta estabilidad térmica, gran área superficial y bajo costo (D. Devadiga et. al., 2021). El CNT presenta todas estas propiedades junto a una alta resistencia mecánica producto a su alta razón largo-diámetro. Otros materiales como el PEDOT se han utilizado en contraelectrodos por su estabilidad y alta conductividad (H. J. Shin et. al., 2011). Se han realizado distintas investigaciones donde se utilizan estos materiales en el contraelectrodo, donde se han obtenido resultados variables en términos de la eficiencia de la celda solar siendo estos mayor a la exhibida por un contraelectrodo solo de Pt, del 2.06% (N. A. Karim et. al., 2019). Algunos de estos resultados se presentan en la **tabla 1**.

Tabla 1. Resultados de investigaciones previas utilizando CNT o PEDOT como contraelectrodo.

CE	%PCE	Fuente
SWCNT	4.6	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: Suzuki <i>et. al.</i> , 2003.
CNT (60µm Diámetro) con Electrolito T ⁻ /T ₂	7.33	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: Pan <i>et. al.</i> , 2013.
CNT (60µm Diámetro) con Electrolito I ⁻ /I ₃ ⁻	5.97	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: Pan <i>et. al.</i> , 2013.
Núcleo y recubrimiento de CNT/PEDOT	4.62	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: Shin <i>et. al.</i> , 2011.
MWCNT sin orientación preferente	8.03	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: Nam <i>et. al.</i> , 2010.
CNT verticales	10.04	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: Nam <i>et. al.</i> , 2010.
Nanofibras de PEDOT con un diámetro entre 10 y 50 nm	9.2	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: T. H. Lee <i>et. al.</i> , 2012.
PEDOT poroso	7.93	N. A. Karim <i>et. al.</i> , 2019: Ahmad <i>et. al.</i> , 2010.

2.2 Funcionamiento de una celda solar:

En una DSC el flujo de electrones inicia con la excitación de los electrones en la capa de valencia del sensibilizante producto de la absorción de energía que viene de la radiación solar absorbida. Los electrones excitados pasan desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) (Omar *et. al.*, 2020). Este cambio de estado se observa en la **ecuación 1**.



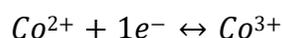
Ecuación 1. Excitación de los electrones en la capa de valencia del sensibilizante S luego de la absorción de fotones (Omar *et. al.*, 2020).

Estos electrones excitados se transfieren posteriormente a al semiconductor en el que se encuentra alojado el tinte. Estos pasan específicamente a la banda de conducción del semiconductor y son conducidos hacia el sustrato del electrodo donde saldrán hacia el circuito externo conectado a la celda solar (Omar *et. al.*, 2020). Al darse la excitación y transferencia de electrones desde el tinte hacia el semiconductor se genera una ‘‘pareja’’ de electrón-agujero llamada excitón. Al perder electrones el sensibilizante permanece con una carga positiva u oxidado como se presenta en la **ecuación 2** (Omar *et. al.*, 2020).



Ecuación 2. Transferencia del electrón desde la capa de valencia del sensibilizante hacia la capa de conducción del material del semiconductor del fotoánodo (Omar *et. al.*, 2020).

El agujero dejado por el electrón excitado en la capa de valencia del tinte es rellenado por otro electrón proporcionado por el electrolito de la DSC por medio de una reacción redox en donde el tinte se oxida y el electrolito se reduce (Omar *et. al.*, 2020). Esto se puede observar de forma de ejemplo en la **ecuación 3**. El electrón proporcionado por la reacción redox con el electrolito se acomoda en la capa de valencia del sensibilizante durante el estado HOMO en donde se volverá a empezar el ciclo luego de absorber más energía proveniente de la radiación solar. Lo mismo sucede con el electrolito al darse una reacción redox con el contraelectrodo para estabilizar sus iones.



Ecuación 3. Reacción de reducción del electrolito (N. C. D. Nath & J. J. Lee, 2019).

2.2.1 Nivel de Fermi

El nivel de Fermi se puede definir como el nivel energético en el que se encuentran los electrones distribuidos en una condición de temperatura de 0K (T. P. Nguyen, 2021). Este se encuentra ubicado entre el nivel energético más alto de la banda de valencia y el nivel de energía más bajo de la banda de conducción del material como se presenta en la **figura 5**.

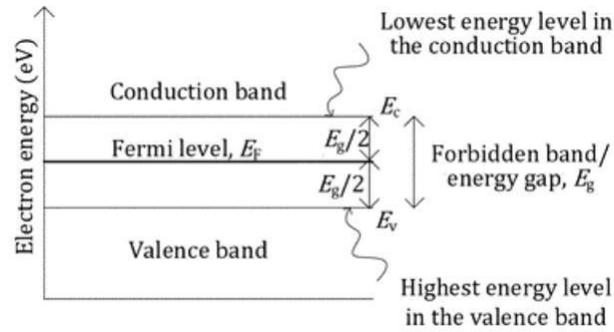


Figura 5. Ubicación energética del nivel de Fermi dentro de un material (N. M. Noh & N. Z. I. Hashim, 2021).

Dependiendo del tipo de semiconductor, el nivel energético del nivel de Fermi se puede desplazar hacia las bandas de conducción o valencia. Para el caso de un semiconductor de tipo P su nivel de Fermi se encuentra más cercano a su banda de valencia, como se presenta en la **figura 6a** (N. M. Noh & N. Z. I. Hashim, 2021). Por otro lado, para un semiconductor de tipo N su nivel de Fermi se desplazará hacia su banda de conducción como se presenta en la **figura 6b** (N. M. Noh & N. Z. I. Hashim, 2021).

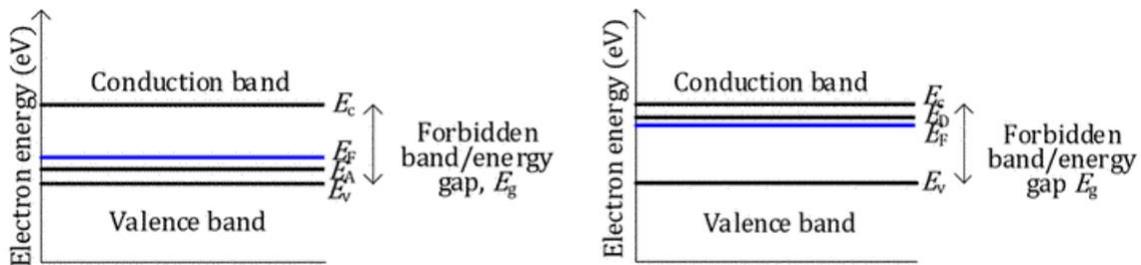
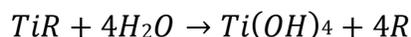


Figura 6. Tendencia de ubicación energética del nivel de Fermi en un semiconductor de tipo a) P y b) N (N. M. Noh & N. Z. I. Hashim, 2021).

2.3 Método hidrotermal

La síntesis de las NRs de TiO₂ se realizará por el método hidrotermal. El método hidrotermal se refiere a un proceso de síntesis en donde se obtiene la cristalización de una mezcla sobresaturada en condiciones de alta presión y temperatura donde el soluto puede disolverse correctamente en el solvente. Para el caso de la síntesis de TiO₂ se llevan a cabo una serie de reacciones químicas entre los compuestos químicos encontrados en la solución precursora.

Al realizar la solución precursora con un ácido como lo es el HCl y agua destilada se generan iones de H^+ y OH^- los cuales reaccionan posteriormente con el precursor de titanio. Luego de la adición del precursor de titanio la primera reacción química que se produce es una reacción de hidrólisis descrita en la **ecuación 4**. Esta primera reacción ocurre en condiciones de temperatura y presión ambiente. La letra R corresponde al resto de los átomos que componen el compuesto químico del precursor de titanio. Durante la reacción química se generan iones de Ti^{4+} que se enlazan con iones OH^- produciendo monómeros de TiO_6 . Los protones H^+ se enlazan con los iones negativos del resto de la molécula del precursor de titanio. En el caso de la síntesis utilizada en este proceso el precursor de titanio corresponde a Butóxido de Titanio IV (TBT) donde en la **figura 7** se observa su molécula.



Ecuación 4. Ecuación de hidrólisis (M. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021).

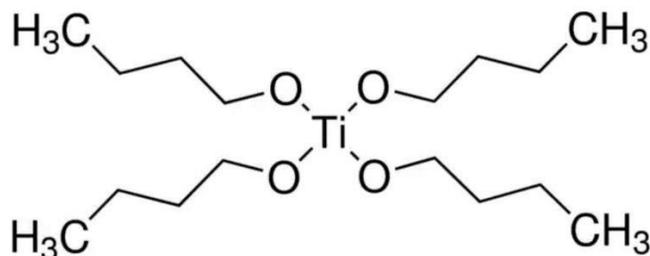


Figura 7. Molécula del precursor de titanio TBT (Sigma-Aldrich, 2022).

Al ser la solución precursora un medio muy ácido ocurre una reacción de protonación en donde los iones restantes H^+ se enlazan con los monómeros de TiO_6 para producir grupos funcionales $Ti-OH_2^+$. Al generarse estos grupos funcionales es más sencillo que los monómeros de TiO_6 se enlacen entre ellos. Adicionalmente, la carga positiva de estos iones hace que se repelan entre ellos lo que contribuye al crecimiento unidireccional de las NRs en una dirección perpendicular a la superficie del sustrato (M. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021).

Las siguientes reacciones químicas que ocurren durante la síntesis son las de olación y oxolación que forman parte del proceso de condensación. La primera reacción que ocurre es la olación en donde distintos monómeros de TiO_6 que poseen grupos funcionales $Ti-OH$ y $Ti-OH_2^+$ generan enlaces $Ti-OH-Ti$, formando cadenas de monómeros. La siguiente reacción de oxolación ocurre

posteriormente entre las cadenas de monómeros formadas en la reacción de olación. Durante estas reacciones los grupos funcionales Ti-OH se enlazan para formar enlaces Ti-O-Ti que resultan en el crecimiento multidireccional de los cristales de TiO₂. Estas reacciones químicas se pueden observar en la **figura 8**.

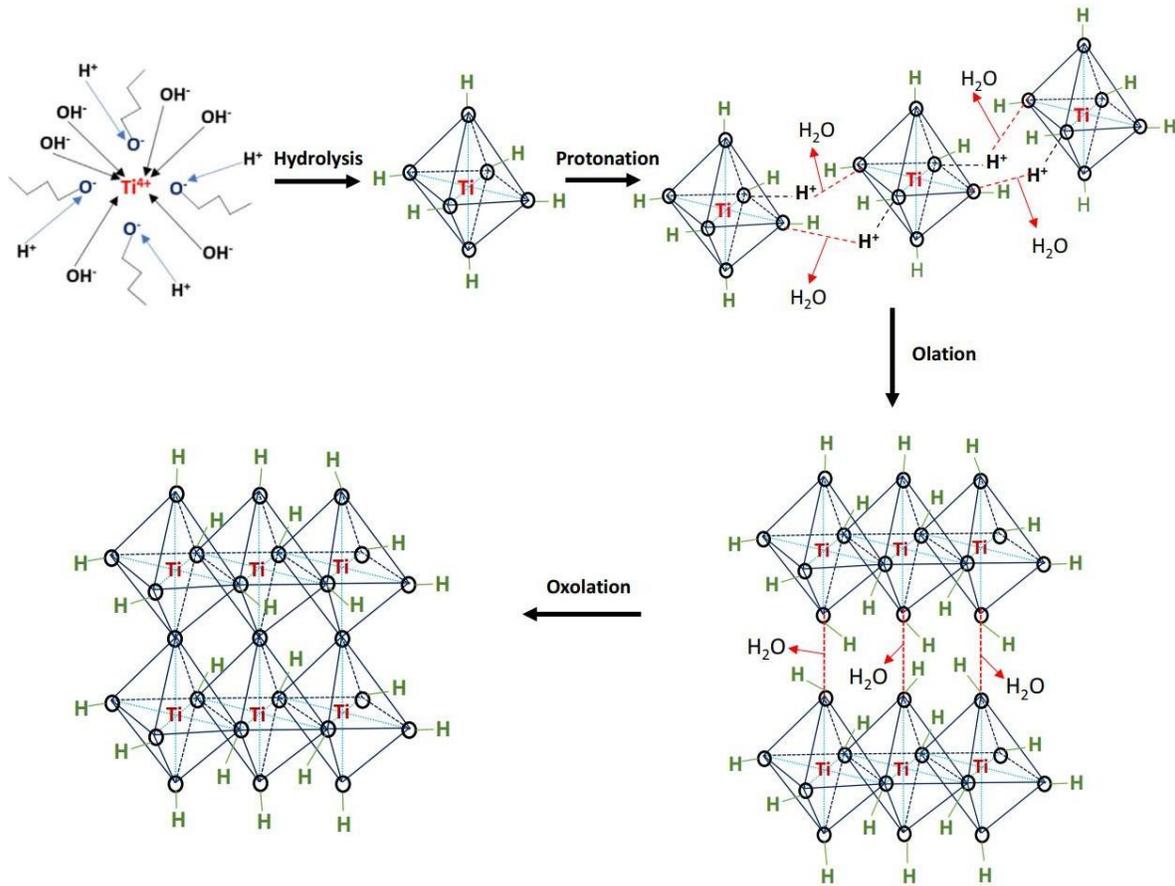


Figura 8. Reacciones de hidrólisis, protonación, olación y oxolación que ocurren durante el proceso de síntesis hidrotérmica (M. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021).

El mecanismo de crecimiento de las NRs de TiO₂ se puede observar en la **figura 9**. Inicialmente en la solución precursora y preferiblemente en los bordes de grano del recubrimiento de FTO sobre el vidrio sustrato se da la nucleación de los monómeros de TiO₆ durante las reacciones de condensación descritas anteriormente. Una vez estos núcleos alcanzan su tamaño crítico empiezan a crecer perpendicularmente a la superficie del recubrimiento de FTO. Debido a la rugosidad de la superficie del FTO las NRs no crecen verticalmente en las etapas iniciales de la síntesis (M. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021). En las etapas iniciales del crecimiento es más

sencillo que los núcleos se depositen en los espacios vacíos del sustrato. Conforme las NRs crecen en ambas direcciones axial y radialmente, los nuevos núcleos de monómeros formados en la solución precursora se depositan cada vez más frecuentemente sobre las NRs existentes promoviendo su crecimiento vertical. Al mismo tiempo las NRs más pequeñas y que crecen inclinadas se fusionan con las NRs más grandes. Como se menciona anteriormente durante las reacciones de olación se generan cadenas de monómeros con grupos funcionales $-OH_2^+$ que tienden a repelerse entre sí debido a su carga positiva. Esto tiene distintos efectos en el crecimiento de las NRs durante el proceso de síntesis.

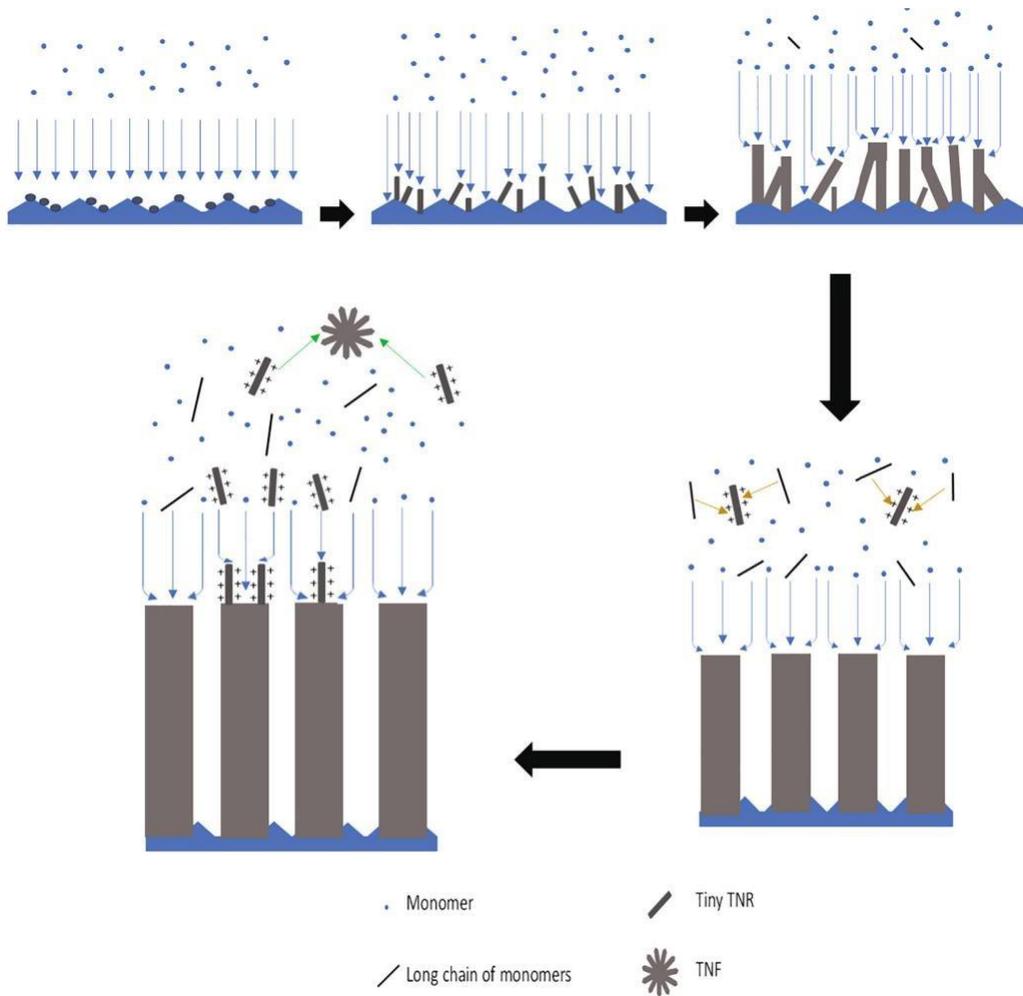


Figura 9. Mecanismo de crecimiento de las NRs de TiO_2 (M. H. Nguyen & K. S. Kim, 2021).

2.4 Parámetros del proceso de síntesis hidrotermal de las NRs de TiO₂:

2.4.1 Temperatura de reacción:

La temperatura de reacción es uno de los parámetros más importantes del método hidrotermal al afectar significativamente la morfología de las nanoestructuras sintetizadas así como las reacciones iniciales de hidrólisis. Incrementar la temperatura del proceso produce que la cinética de la reacción de hidrólisis y la nucleación aumenten además de promover el crecimiento de los cristales lo que genera NRs con una alta cristalinidad (T. Gupta, Samriti, J. Cho *et. al.*, 2021). Esto afecta al ancho de banda del material el cual se reduce con el aumento de la cristalinidad. Para el caso del TiO₂ se ha encontrado que la temperatura mínima para que se de el crecimiento de nanoestructuras es de 100°C (T. Gupta, Samriti, J. Cho *et. al.*, 2021). Aumentar la velocidad de la reacción de hidrólisis con el aumento de la temperatura afecta significativamente el tipo de nanoestructura que se obtiene al terminar el proceso de síntesis. El crecimiento de las nanoestructuras ocurre de una forma más desordenada y en múltiples dimensiones. De esta forma al aumentar la temperatura se pueden obtener otro tipo de nanoestructuras como lo son las nanoflores, nanoestrellas o dendritas en lugar de NRs. Aunque dependiendo de la configuración de parámetros es posible obtener NRs incluso a altas temperaturas cercanas a los 200°C se ha encontrado que el rango de temperatura óptimo para el crecimiento de NRs es desde 140°C hasta 160°C (T. Gupta, Samriti, J. Cho *et. al.*, 2021).

2.4.2 Tiempo de reacción:

El tiempo de reacción es otro de los parámetros más importantes para el proceso de síntesis hidrotermal. Para el caso de las NRs su crecimiento aumenta junto al tiempo de reacción al permitir que se consuma una cantidad mayor de precursor durante el proceso de síntesis. Es importante señalar que el tiempo de reacción como parámetro se encuentra relacionado con la temperatura de reacción y la concentración del precursor de titanio. En el caso de la temperatura de reacción al incrementarse la cinética de reacción conforme aumenta la temperatura se consume más rápidamente el precursor de titanio disponible por lo que se requiere de un menor tiempo para que se consuma la totalidad del precursor de titanio disponible en la solución precursora. De esta forma la concentración del precursor de titanio se relaciona con el tiempo de reacción, al consumirse la totalidad del precursor de titanio el crecimiento de las NRs se detendrá sin importar la cantidad de tiempo adicional que permanezca activo el proceso de síntesis.

2.4.3 Tipo de solvente:

Para la confección de la solución precursora es posible utilizar diversos tipos de solventes, estos se pueden clasificar en solventes alcalinos y solventes ácidos. Para el caso de un solvente ácido su concentración dentro de la solución precursora juega un papel muy importante para el proceso de síntesis. Para que se pueda dar la reacción de hidrólisis es necesario que haya una concentración mínima de solvente ácido para evitar que el precursor de titanio se precipite sin reaccionar (T. Gupta, Samriti , J. Cho *et. al.*, 2021). Así como es necesario una concentración mínima de solvente para iniciar la reacción de hidrólisis también existe un límite de la concentración máxima de solvente que se puede agregar a la solución precursora. En caso de acercarse a este límite superior es posible interferir en el crecimiento de las NRs e incluso evitar su crecimiento. Aun así, encontrar la concentración adecuada de solvente ayuda a que el crecimiento de las NRs se de en los planos cristalinos adecuados para obtener un crecimiento vertical y ordenado. Para el caso del TiO_2 el tipo de solvente y su concentración en la solución precursora influye en la fase cristalina obtenida.

2.4.4 Precursor de titanio:

El precursor de titanio tiene la función de proveer los átomos de titanio con los que se estarán llevando las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de síntesis. Estos pueden ser diversos compuestos químicos e incluso otro tipo de nanoestructuras como lo son los nanotubos o las nanopartículas de titanio. La forma en que más influye un cambio en el precursor de titanio para el resultado de la síntesis de NRs de TiO_2 es por medio de su concentración y la cristalinidad y dimensiones en el caso de las nanoestructuras. En el primer caso al proveer una mayor cantidad de moléculas de compuestos de titanio en la solución precursora se van a generar más sitios de nucleación y la probabilidad del crecimiento de los aglomerados una vez sobrepasen su tamaño crítico. Esto produce que la cinética de la reacción de hidrólisis se acelera y se obtenga una morfología más densa y de mayores dimensiones en la capa de NRs sintetizadas. Para el caso de las nanoestructuras, su fase cristalina permanece en las NRs sintetizadas. Adicionalmente, las dimensiones de estas nanoestructuras se encuentran muy relacionadas con la morfología final de las NRs. El grosor de las NRs será muy similar a la dimensión correspondiente de la nanoestructura utilizada en la solución precursora.

2.4.5 pH de la solución:

La variación del pH en la solución precursora puede provocar cambios en la morfología de las nanoestructuras y su cristalinidad. Un incremento en el pH de la solución precursora resulta en la síntesis de cristales más grandes que disminuyen el ancho de banda del TiO₂. Igualmente la morfología se ve afectada al no obtener NRs en valores de pH superiores a 9 (T. Gupta, Samriti, J. Cho *et. al.*, 2021). Sin embargo cuando el pH de la solución se encuentra alrededor de 7 es posible obtener NRs con una morfología favorable que poseen una alta razón de longitud-diámetro (T. Gupta, Samriti, J. Cho *et. al.*, 2021).

2.4.6 PS1:

El agente sensibilizante es uno de los componentes principales del fotoánodo de una DSC que puede afectar significativamente el desempeño de una celda solar. Por esta razón, se han desarrollado diversos tipos de agentes sensibilizantes capaces de sustituir a los que contribuyan de una menor manera en la eficiencia de la DSC o a los que sean menos accesibles para aplicar en algún grado de producción. Los agentes sensibilizantes se pueden clasificar en complejos metálicos sintetizados y orgánicos, donde en el segundo se encuentra el fotosistema 1 (PS1 por sus siglas en inglés) (E. Musazade *et. al.*, 2018). El uso de agentes sensibilizadores orgánicos se puede trazar a partir del año 1991 donde se utilizan como tintes complejos polipiridílicos de rutenio (E. Musazade *et. al.*, 2018: B. O'Regan & M. Grätzel, 1991) y luego en 1993 donde se utiliza el sensibilador N3 de rutenio II (E. Musazade *et. al.*, 2018: M. K. Nazeeruddin *et. al.*, 1993). Eventualmente la eficiencia de la DSC utilizando N3 como agente sensibilador ha logrado alcanzar el 11% (E. Musazade *et. al.*, 2019).

El desarrollo de los agentes sensibilizadores orgánicos naturales inicia como búsqueda de sustitutos para los agentes orgánicos sintéticos por diversos motivos como lo son el costo de producción y la facilidad de obtenerlos de fuentes orgánicas como lo son las plantas y bacterias. Uno de estos sensibilizadores es el PS1, el cual es un complejo proteínico-clorofílico de múltiples subunidades que es capaz de transferir electrones excitados dentro de una célula a partir de sus mediadores hidrofílicos hacia otras proteínas mediadoras (E. Musazade *et. al.*, 2019). El PS1 se puede encontrar en forma de monómero o trímero, como se presenta en la **figura 10**, los cuales pueden alcanzar un tamaño de hasta 13 nm y 25 nm respectivamente (E. Musazade *et. al.*, 2019). Adicionalmente, otra de sus propiedades es su voltaje neto redox de -1 V que hay entre su principal donador de electrones, la subunidad de par especial P700, y su

principal aceptador, el centro de reacción de hierro-azufre 4Fe-4S (E. Musazade *et. al.*, 2019). El par especial P700 produce un voltaje medio de -1.3 V, el cual es mayor al generado por los pares especiales P870 y P680 presentes en el fotosistema 2 (PSII por sus siglas en inglés), lo que provoca que el PS1 sea un agente reductor más fuerte que el PSII (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014). Otra de las ventajas que ofrece el PS1 es la capacidad de ajustar distintas propiedades como el nivel de energía que posee el par especial P700 o el centro de reacción Fe₄S₄ para que la proteína pueda ajustarse mejor a las condiciones de operación y los materiales donde se deposita así como el rango de longitud de onda que puede absorber. De esta forma, es posible mejorar su desempeño al reducir la pérdida de energía libre, aumentar la cinética de transferencia de electrones o absorber un rango de radiación específico (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014). Esto se debe a la variabilidad que presentan las proteínas de acuerdo con el organismo y estructura celular de la que se extraiga. Adicionalmente, en el PS1 los centros de reacción se encuentran a una distancia de entre 5 Å y 11 Å de su superficie lo que contribuye que el trasiego de electrones sea más rápido y eficiente que en el PSII desde los centros de reacción hacia el material o molécula aceptora de electrones (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014). La capacidad de absorción de radiación del PS1 depende de las moléculas de subunidades proteínicas y polipeptídicas que se encuentren dentro de su estructura. Generalmente el PS1 posee entre 95 y 98 moléculas de clorofila *a*, 22 carótenos-β, 2 filoquinonas, 3 aglomeraciones de 4Fe-4S (M. Tros *et. al.*, 2020) y las subunidades PsaA y PsaB que coordinan todas estas moléculas (P. Akhtar & P. H. Lambrev, 2020). Como se presenta en la **figura 11** la clorofila *a* puede absorber la radiación con una longitud de onda de un poco menos de 450 nm y entre los 650 nm a 700 nm (B. D. Bruce & A. H. Teodor, 2020). Generalmente el PS1 es modificado al incorporar o sustituir ciertas moléculas o grupos funcionales, como los complejos de recolección de luz 1 (LHC1 por sus siglas en inglés) o las clorofilas “rojas”, con el objetivo de ampliar el rango de longitudes de onda que la proteína es capaz de absorber y mejorar su efecto fotovoltaico como sensibilizador (P. Akhtar & P. H. Lambrev, 2020).

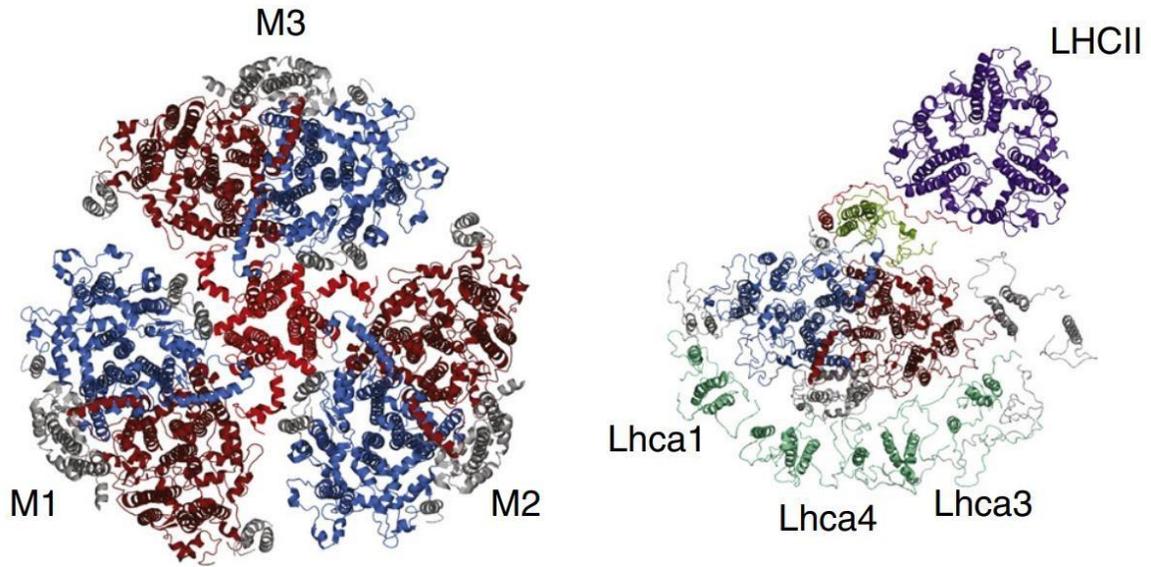


Figura 10. Molécula de PS1 en su forma de a) trímero extraído de la cianobacteria *Termosinecoccus elongatus* y b) monómero extraído de la planta *Pisum sativum* (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014).

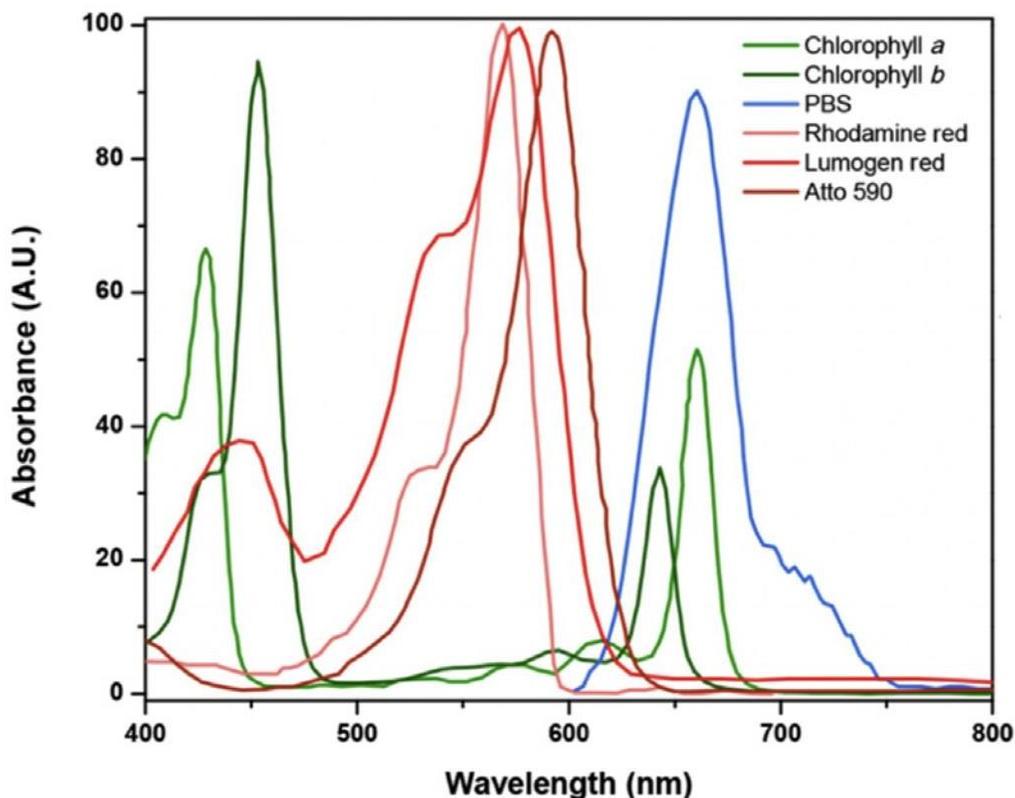


Figura 11. Absorción de distintos tipos de moléculas o agentes sensibilizadores en función de la longitud de onda (B. D. Bruce & A. H. Teodor, 2020).

Se han realizado diversas investigaciones en el ámbito de la construcción de celdas solares utilizando el PS1 como agente sensibilizante. Inicialmente las deposiciones de una monocapa gruesa de PS1 se realizaron en electrodos de oro. En una de estas investigaciones se utilizó un recubrimiento grueso de monocapas de PS1 en una celda solar sobre un electrodo a oro produjo una corriente de 200 nA cm^{-2} (E. Musazade *et. al.*, 2019; C. J. Faulkner *et. al.*, 2008). Igualmente se han producido celdas biofotoelectroquímicas con PS1 extraído de la cianobacteria *Synechocystis sp. PCC6803* capaces de producir un voltaje de $0.498 \pm 0.02 \text{ V}$ (E. Musazade *et. al.*, 2019; L. Frolov *et. al.*, 2005). Posteriormente se desarrollaron procesos de deposición en otros materiales como el TiO_2 , grafeno, silicio o Arsenario de galio III (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014). Para el caso de TiO_2 se han realizado deposiciones de una alta concentración de PS1 en una matriz porosa con el objetivo de absorber la mayor cantidad de luz posible (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014; Nikandrov, 2012). Eventualmente para mejorar el desempeño del PS1 se buscó la deposición de la proteína en nanoestructuras tridimensionales como lo son los nanotubos,

nanopartículas o nanocables para conseguir una mayor área superficial de contacto. Otros materiales en los que se ha depositado el PS1 es en compuestos de CNT como cistina mutante de PS1 adheridos a CNT en un electrodo de oro (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014; Carmeli *et. al.*, 2007), híbridos de CNT-PS1 funcionalizados (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014; Kaniber, 2010) y PS1 adherido a TiO₂ en un sustrato de FTO y nanocables de ZnO con reemplazos de PsaE-ZnO (K. Nguyen & B. D. Bruce, 2014; Mershin, 2012).

2.5 Funcionalización de CNT

Las fuerzas de van der Waals que poseen los CNTs entre sí hacen que sea difícil su disolución en medios acuosos y algunos disolventes orgánicos debido a su hidrofobicidad, lo que produce la repetida aglomeración de los CNTs en alguno de estos medios luego de su dispersión (S. Alharthi & Z. El Rassi, 2019). Existen distintos métodos para evitar la aglomeración de los CNTs cuando se encuentran en estos medios de naturaleza mecánica y química. La funcionalización es una de las técnicas químicas disponibles para reducir la hidrofobicidad de los CNTs por medio de la modificación de su energía superficial (S. Alharthi & Z. El Rassi, 2019). Una forma de realizar la funcionalización de los CNTs es por medio de un tratamiento con H₂SO₄ y HNO₃. Esto introduce los grupos funcionales de hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) en la superficie de los CNTs (R. K. R *et. al.*, 2022), como se observa en la **figura 12**. De esta forma, los CNTs adquieren mejores propiedades como una mayor conductividad eléctrica y una mayor cantidad de sitios activos (Nasraoui *et. al.*, 2021; M. Keerthi *et. al.*, 2022).

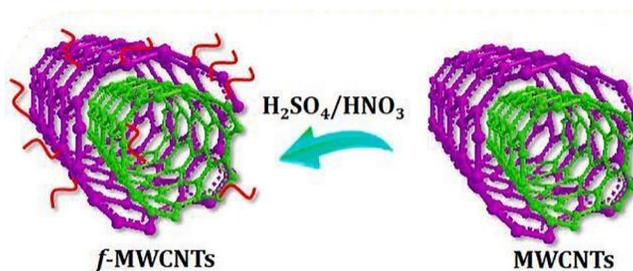


Figura 12. Estructura de los MWCNTs antes y luego de la funcionalización con H₂SO₄ y HNO₃ (M. Keerthi *et. al.*, 2022).

2.6 Parámetros fotovoltaicos de medición en una celda solar:

Para determinar el desempeño de una celda solar es necesario realizar distintas mediciones concernientes a su comportamiento eléctrico. A continuación se presentan los valores

cuantificables al determinar su comportamiento durante la obtención de la curva I-V con un simulador solar:

2.6.1 Voltaje de circuito abierto

El voltaje de circuito abierto (V_{OC}) corresponde al mayor valor de voltaje obtenido en el momento en que la corriente es nula (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). En una gráfica I-V el V_{OC} se presenta en la intersección de la curva con el eje X como se observa en la **figura 13**. Teóricamente el V_{OC} más alto que puede conseguir una celda solar corresponde a la diferencia entre el nivel de cuasi-Fermi del material semiconductor de fotoánodo en condiciones de iluminación y el nivel de energía redox del electrolito (N. C. D. Narth *et. al.*, 2013). En una DSC el agente sensibilizador se encuentra localizado entre el semiconductor del fotoánodo y el electrolito como un tipo de interfaz, además de ser el componente de la celda solar que genera los pares electrón-agujero que proporcionan el flujo de corriente hacia el circuito externo conectado a la celda solar. Idealmente, al ser el electrolito el medio por el que se recuperan los electrones donados por el agente sensibilizante es ideal que no se tengan recombinaciones no deseadas con el fotoánodo de la celda solar. Adicionalmente, una diferencia de 100 a 200 mV entre el HOMO del tinte y el electrolito es deseable para el proceso de reposición de electrones (N. C. D. Narth *et. al.*, 2013). El V_{OC} puede calcularse de distintas formas, cuando la corriente es igual a cero se puede utilizar la **ecuación 5**, en función de la concentración de agente dopante la **ecuación 6** o como la diferencia entre los niveles de cuasi-Fermi del semiconductor y el nivel del potencial redox del electrolito con la **ecuación 7**.

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

Ecuación 5. Voc cuando la corriente es igual a 0 (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

Con k como la constante de Boltzmann, q la carga del electrón, n un factor ideal, T la temperatura, I_L la corriente generada por la iluminación e I_0 la corriente de saturación en la oscuridad (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

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

Ecuación 6. Voc en función de la concentración de un agente dopante (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

Con k como la constante de Boltzmann, T la temperatura, q la carga del electrón, N_A la concentración del agente dopante, Δn la concentración del transportador en exceso y n_i la concentración intrínseca del transportador (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

$$V_{OC} = E_F - \frac{E_{redox}}{q}$$

Ecuación 7. Voc en función de la diferencia entre los niveles de energía cuasi-Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito (H. C. Zhu *et. al.*, 2018).

Con E_F el nivel de energía de cuasi-Fermi del semiconductor, E_{redox} el potencial redox del electrolito y q la carga del electrón (H. C. Zhu *et. al.*, 2018).

El E_F se puede determinar de la siguiente forma.

$$E_F = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{k * T}{q} * \ln \left(\frac{n_c}{N_{CB}} \right)$$

Ecuación 8. Fórmula para la determinación del E_F (H. C. Zhu *et. al.*, 2018).

Con E_{CB} la banda de conducción del semiconductor, q la carga del electrón, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, n_c el número del electrón dentro de la banda de conducción y N_{CB} la densidad accesible del estado de la banda de conducción (H. C. Zhu *et. al.*, 2018).

2.6.2 Corriente de corto circuito

La corriente de corto circuito (I_{SC}) o densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}) se refiere a la magnitud máxima alcanzada por la celda solar en el momento en que el voltaje es igual a 0 (M. D. Ganji *et. al.*, 2021; Inamuddin, M. I. Ahmed, R. Boddula & M. Rezakazemi, 2021). Gráficamente dentro de una curva I-V la I_{SC} se presenta en la intersección de la curva con el eje y como se presenta en la **figura 13**. Debido a las pérdidas que se producen realmente dentro de una DSC por medio de la recombinación de electrones, resistividad de los materiales u otros defectos, la corriente generada por la celda solar es menor a la corriente de corto circuito. El

valor de este parámetro se encuentra influenciado por distintas variables como el área de la celda solar, las propiedades ópticas de los materiales utilizados en la DSC, el espectro y la intensidad de la luz incidente, la capacidad del agente sensibilizador de absorber los fotones incidentes y la vida útil del agente sensibilizante (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). La densidad de corriente de corto circuito se puede expresar con la **ecuación 9**.

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

Ecuación 9. Densidad de corriente de corto circuito para una DSC (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

Con q como la carga del electrón, L_n la longitud de difusión del electrón, G la razón de generación y L_p la longitud de difusión del espacio vacío dejado por el electrón excitado (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). Por otro lado, la corriente de corto circuito se puede calcular con la **ecuación 10**.

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

Ecuación 10. Corriente de corto circuito para una DSC (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

Con J_{sc} como la densidad de corriente de corto circuito y A el área de la DSC.

2.6.3 Factor de llenado

El factor de llenado (FF) es uno de los parámetros que se pueden extraer de la gráfica I-V. Este se puede definir como la razón entre la potencia máxima de la celda solar y el producto de la corriente de circuito abierto y el voltaje de corto circuito, que comprende un número entre 1 y 0 (A. Omar *et. al.*, 2020). Prácticamente se puede interpretar al FF como la máxima potencia que es posible obtener de una celda solar (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). Dentro de la curva I-V el FF se representa como un área rectangular que toca los puntos de I_{sc} y V_{oc} de las curvas correspondientes como se presenta en la **figura 13** (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). En la **ecuación 12** se presenta la fórmula para su determinación.

$$FF = \frac{P_{máx.}}{J_{SC} * V_{OC}}$$

Ecuación 11. Factor de llenado de una celda solar (A. Omar *et. al.*, 2020).

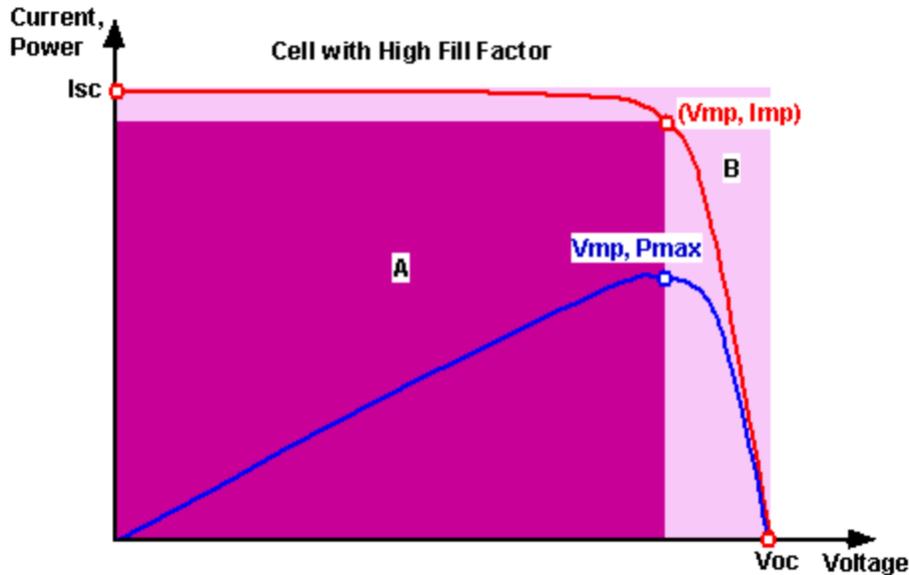


Figura 13. Representación gráfica de una gráfica I-V de una celda solar (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

2.6.5 Eficiencia

La eficiencia de una celda solar se puede definir como la razón entre su potencia generada y la potencia proveniente del espectro de luz incidente (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). Es importante destacar que la eficiencia no solo depende de factores como los parámetros que es capaz de generar la celda solar, sino que también las condiciones ambientales tienen un efecto sobre esta como lo son la temperatura y la intensidad de la radiación lumínica incidente. Por este motivo, generalmente se tienen valores estandarizados de intensidad lumínica y temperatura ambiente dependiendo de la aplicación para la que se esté desarrollando la celda solar. Generalmente para aplicaciones en las que una celda solar se utilice en exteriores con las condiciones ambientales del planeta tierra la intensidad lumínica es de AM1.5 y la temperatura ambiente es de 25°C (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). Por otro lado, para aplicaciones en interiores la intensidad lumínica se asume como AM0 dejando la temperatura ambiente a 25°C (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). El valor de la eficiencia de una celda solar se puede determinar con la **ecuación 13**.

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

Ecuación 12. Eficiencia de una celda solar (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

Con I_{SC} como la corriente de corto circuito, FF el factor de llenado, V_{OC} el voltaje de circuito abierto y P_{in} la potencia de la luz incidente (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019).

2.6.6 Resistencia en serie Óhmica (R_s)

El R_s es un parámetro de resistencia en serie que toma en cuenta las resistencias en ambos lados de los contactos metálicos, del flujo de corriente a través de la base y el emisor de la celda solar y la resistencia del contacto entre el contacto metálico y el Si (C. B. Honsberg & S. G. Bowden, 2019). Este parámetro afecta principalmente a la J_{SC} , el $FF\%$ y la zona de la curva I-V cercana al V_{OC} .

2.6.7 Resistencia de recombinación de electrones en la interfase del TiO_2 y el electrolito (R_K)

Este parámetro corresponde a la sumatoria de las resistencias individuales entre las partículas del semiconductor de TiO_2 y el electrolito (C. C. Villarreal, A. Mulchandani *et. al.*, 2022).

3. Materiales y Métodos

En este trabajo se analizará el dopaje de las NRs de TiO_2 con CNTs y la aplicación de un pretratamiento y postratamiento a los fotoánodos, así como el efecto que tienen en las propiedades optoelectrónicas del material y su desempeño en celdas solares. Las variables de cada muestra se detallan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Variables para la síntesis de NRs de TiO_2

Código	Número		Dopaje CNT	Pretratamiento TiCl_4	Pos- tratamiento TiCl_4	Volumen de proteína aplicado (μl)
RefA	TNR15B2		No	No	No	10
RefB	TNR15B4		No	No	No	30
CNT	TNR23		CNT	No	No	10
PRE	TNR28-29		No	Sí	No	10
Pre-fCNT	TNR30		fCNT	Sí	No	30
PRE-POS	TNR32-33		No	Sí	Sí	30

3.1 Síntesis de NRs:

3.1.1 Limpieza:

Para realizar la síntesis de las NRs de TiO_2 inicialmente es necesario limpiar los vidrios conductores y el recipiente de teflón del autoclave. Para el recipiente del autoclave se realiza una solución de 100 ml de agua regia compuesta de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO_3) en una proporción de 3:1 (HCl: HNO_3). Esta solución se introduce en el recipiente de teflón y se deja en reposo por un periodo de 3 a 4 horas. Una vez que pasa este lapso se extrae el agua regia y se almacena siempre que esta se haya mezclado recientemente. Por último, el recipiente de teflón se lava con agua y jabón y se enjuaga con isopropanol para facilitar su secado con aire comprimido.

La limpieza de los vidrios inicia con un lavado inicial con agua desionizada, jabón e isopropanol para luego secarlos con aire comprimido. Se realiza una inspección visual preliminar para

asegurarse que no haya partículas o manchas sobre la superficie del vidrio. Posteriormente, se sumergen los vidrios conductores en acetona con su cara conductora orientada hacia arriba y se introducen a un sonicador por 2 minutos. Al extraer los vidrios se lavan con isopropanol y se secan de nuevo con aire comprimido. Se realiza una segunda inspección visual para asegurarse que la superficie esté completamente limpia. Si no es el caso es necesario repetir el proceso otra vez. Por otro lado, se identifican los vidrios y se cubren con una tapa de vidrio para evitar la contaminación hasta que se vuelvan a utilizar.

3.1.2 Funcionalización de los CNTs:

Antes de la síntesis de los fotoánodos de TiO_2 con CNT incorporado es necesario realizar un tratamiento de funcionalización a los segundos. Inicialmente se pesa la masa de CNTs que se desea funcionalizar utilizando una balanza analítica. Primero se pesa un tubo Eppendorf vacío y luego con la mitad de los CNTs sin funcionalizar disponibles para obtener la masa de CNTs con la diferencia de ambos valores. Seguidamente se procede a preparar la solución en donde se introducen los CNTs para el tratamiento. Se preparan dentro de un balón aforado 10 ml de una solución de H_2SO_4 y HNO_3 con una proporción de 3:1 respectivamente y los CNTs pesados anteriormente. Posteriormente se le aplica un tratamiento ultrasónico a la solución por un periodo de 1 hora a una temperatura de 30°C . Una vez concluye el tratamiento de ultrasonido se incorpora el balón aforado con la solución a un sistema de reflujo que opera en una rango de temperatura de 65°C a 70°C y gira un agitador magnético a 300 rpm como se observa en la **figura 11**. El proceso de reflujo se realiza por un periodo de 24 horas. Al terminar este periodo los CNTs han sido funcionalizados y nos referimos a ellos como FCNTs. Una vez se concluye el tratamiento de reflujo se extrae el balón aforado con la solución y se traslada a un beaker para neutralizar el pH. Para realizar la neutralización del pH de la solución se prepara previamente una solución acuosa de NaOH donde se adicionan 40 g en un volumen de 100 ml. Utilizando un gotero se agrega lentamente el $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ a la solución con los FCNTs hasta que su valor de pH sea aproximadamente 7. En caso de que la solución sea muy básica se adiciona con un gotero H_2SO_4 o HNO_3 para aumentar su acidez. Una vez se consigue neutralizar el pH se procede a separar los FCNTs de la solución funcionalizadora. Esto se lleva a cabo por medio de un proceso de centrifugación. Cada centrifugación se realiza en periodos de 30 minutos, desechando el líquido y lavando los FCNTs hasta que se consiga la separación completamente. Finalmente, a

los FCNTs separados se colocan dentro de un horno a una temperatura de 70°C en un recipiente con su tapa cubriendo la boquilla parcialmente hasta que se sequen completamente los FCNTs.



Figura 11. Equipo experimental para llevar a cabo la funcionalización de los CNTs

3.1.3 Activación de los vidrios conductores:

Antes de introducir los vidrios conductores en el recipiente de teflón con la solución precursora es necesario activar la capa de FTO presente en su superficie. Para esto es necesario sumergir los vidrios conductores en HNO_3 por 2 minutos con su cara conductora orientada hacia arriba. Pasado este periodo de tiempo se extraen los vidrios del HNO_3 y se lavan con agua desionizada e isopropanol para luego secarlos con aire comprimido. Se realiza una última inspección visual para asegurarse que la superficie de los vidrios esté completamente limpia.

3.1.4 Tratamiento con TiCl_4 :

Se realiza un tratamiento con TiCl_4 a los vidrios conductores con el objetivo de minimizar el desfase entre los vértices de la red cristalina de las NRs de TiO_2 y el recubrimiento de FTO para evitar que las NRs crezcan en direcciones aleatorias. Para esto se realiza una solución de TiCl_4 en 30 ml de agua desionizada a una concentración de 0.5 M, lo que se traduce a 1.6 ml de TiCl_4 .

Es necesario extraer el TiCl_4 con la ayuda de jeringas llenas con N_2 gaseoso para evitar una reacción con la humedad del ambiente. La solución se mezcla con agitación a una temperatura de 70°C por 30 minutos y se deja reposar hasta que deje de reaccionar el TiCl_4 y el agua, evidenciado por el cese de generación de HCl en fase gaseosa. Luego de que se obtiene la solución se sumergen los vidrios conductores limpios dejando su cara conductora hacia arriba por un periodo de 1 hora. Al pasar el lapso designado se extraen los vidrios y se lavan con agua desionizada e isopropanol para secarlos con aire comprimido. Una vez limpios se vuelven a cubrir los vidrios con las tapas de vidrio.

3.1.5 Preparación de la solución precursora:

Antes de preparar la solución precursora es necesario dispersar las CNTs o fCNTs en agua. Para esto primero se pesan 6 mg de CNTs o fCNTs en una balanza de laboratorio y se introducen en un recipiente cerrado relleno con agua. El recipiente cerrado se introduce en el sonicador por 2 minutos. La dispersión de CNTs o fCNTs en agua se traslada a un beaker y se completan 30 ml de agua desionizada. A esta suspensión se adicionan otros 30 ml de HCl para completar un volumen de 60 ml cumpliendo una proporción de 1:1 entre el agua desionizada y el HCl. Esta solución se mezcla con un agitador magnético por unos 10 minutos. Posteriormente se adiciona 1 ml de Butóxido de Titanio IV (TBOT) a la solución precursora y se vuelve a agitar con el agitador magnético por otros 10 minutos. Si las nanobarras se crecen sin CNTs solamente se debe preparar la solución sin CNTs.

3.1.6 Crecimiento de las NRs de TiO_2 :

Se introducen los vidrios conductores limpios, pretratados y activados al recipiente de teflón limpio orientando sus caras conductoras hacia el fondo del recipiente y con una inclinación de aproximadamente 45° . Una vez se colocan los vidrios se introduce la solución precursora en el recipiente de teflón. Este recipiente se introduce en el autoclave de acero y se cierra firmemente con la ayuda de una prensa de mesa. Se precalienta un horno a 150°C y se introduce el autoclave en él por un lapso de 4 horas.

3.1.7 Extracción del autoclave y limpieza de las muestras sintetizadas:

Una vez pasadas las 4 horas se saca el autoclave del horno y se enfría rápidamente en un recipiente lleno con agua a temperatura ambiente. Para acelerar el enfriamiento del autoclave es necesario cambiar el agua las veces que sean necesarias hasta que el agua se deje de calentar. Una vez se enfría el autoclave se procede a abrir su tapa y extraer el recipiente de teflón. La tapa

del recipiente de teflón se abre con la ayuda de una espátula y se deja el recipiente abierto hasta que se enfría la solución. Con la ayuda de una pipeta se extrae la solución precursora y se traslada a un beaker de residuos. Se vuelven a dejar las muestras al aire libre dentro del recipiente hasta que se enfríen completamente. Esto se realiza para disminuir lo mayor posible el golpe térmico que sufren y evitar que la capa de precipitado se desprenda del vidrio conductor. Una vez las muestras se encuentran frías se extraen del recipiente de teflón y se lavan con agua desionizada e isopropanol para luego secarlas cuidadosamente con aire comprimido. Una vez limpias y secas se identifican las muestras y se guardan.

3.1.8 Fabricación de fotoánodos de NPs de TiO₂

Para la fabricación del fotoánodo de referencia de NPs se siguió el procedimiento de tallado en referencia. Inicialmente se preparó una pasta de TiO₂ mezclando 300 mg de NPs de TiO₂ con un diámetro menor a 100 nm y 21 nm en una proporción de 1:1, 9 mg de 10,000 MW polietilenglicol (PEG)m 126 µl de acetilacetona y 240 µl de Triton X-100. Esto se disolvió en 1 ml de HNO₃ 1 M. A la pasta preparada se le aplica un tratamiento ultrasónico por 1 hora en un sonicador Branson B-221 para luego mezclar por un periodo de 24 horas. Esta pasta se deposita sobre un sustrato con FTO y una baja resistencia superficial, de alrededor de 7Ω/sq con la ayuda de un bisturí. La pasta de TiO₂ se esparció utilizando una cinta adhesiva 3M Scotch de celofán de aproximadamente 58 µm de espesor. Posteriormente se procede a realizar un tratamiento térmico de recocido a 450°C por 1 hora para luego aplicar un enfriamiento lento. Para definir un área de 1 cm² se aplica una capa de polidimetilsiloxano (PDMS). Por último se depositan por medio de gotas sobre el área delimitada del TiO₂ 30 µl de una suspensión de bR 25 µM, la cual se deja secar en un lugar oscuro por 3 días (ref).

3.2 Preparación de fotoánodos para el ensamble de las celdas solares:

Inicialmente antes de realizar el ensamble de las celdas solares es necesario preparar los fotoánodos para delimitar el área de la celda solar y depositar la proteína. Para delimitar el área de la celda solar es necesario recubrir la superficie del fotoánodo con una película de PDMS. Primero delimita una sección rectangular en Mylar que se corta y se le hace un agujero en su centro con la ayuda de un sacabocados de 10 mm de diámetro y un martillo. Posteriormente es necesario preparar el PDMS. Para esto se prepara una mezcla en una proporción de 10:1 de PDM y su catalizador respectivamente. Los precursores se mezclan con un agitador de vidrio y se

esparcen por una cara de la película de Mylar cortada. Al seleccionar la muestra es necesario cubrir un borde con papel aluminio para evitar que se recubra de PDMS y poder hacer un contacto eléctrico cuando se ensamble la celda. Una vez se tiene la muestra con uno de sus bordes recubiertos se coloca la película de Mylar con PDMS sobre la cara donde crecieron las NRs. Con el agitador de vidrio se asegura que no haya presencia de burbujas de aire. Para realizar el curado del PDMS es necesario precalentar un horno a una temperatura de 120°C e introducir las muestras por un periodo de 5 minutos. Para hacer el contacto eléctrico en la zona del fotoánodo que se recubrió con papel aluminio es necesario deshacerse de la capa de NRs sin desgastar el recubrimiento de FTO del vidrio conductor. Para esto se desgasta esta sección con una lija de grano 2000 haciendo 2 pasadas y midiendo la resistencia con un multímetro hasta obtener un valor de 13 Ω .

3.3 Deposición de la proteína

La proteína utilizada para la sensibilización de las celdas solares es el fotosistema 1 (PS1 por sus siglas en inglés) que fue aportado por el Dr. Barry Bruce de la Universidad de Tennessee Knoxville. Las especificaciones de la preparación de la proteína se pueden encontrar en el trabajo realizado por B. D. Bruce, C. Villarreal *et. al.*, 2022. Esta se tiene previamente preparada a una concentración ~12 μM por lo que solamente es necesario hacer la deposición en el fotoánodo. Esto se hace por medio de una micropipeta en donde se aplican las cantidades descritas anteriormente en la **tabla 2**. Una vez se deposita la proteína dentro del área libre de PDMS se dejan secando las muestras en un ambiente oscuro hasta el ensamble de la celda solar.

3.4 Ensamble de la celda solar

Para ensamblar la celda solar inicialmente se utilizan los fotoánodos con la proteína depositada con contraelectrodos de PEDOT/CNTs y electrolito de complejo biperidina- $\text{Co}^{2+/3+}$. Los contraelectrodos y el electrolito se fabrican según la investigación realizada por B. D. Bruce, C. Villarreal *et. al.*, 2022. El fotoánodo y el contraelectrodo se colocan de tal modo que las superficies con proteína y PDMS estén en contacto entre sí. Ambos componentes se mantienen en su lugar con 2 prensas colocadas en sus bordes laterales dejando las superficies despejadas de precipitado y PDMS para realizar los contactos eléctricos. Posteriormente se introduce el electrolito complejo de Co-birpiridina por uno de los agujeros del contraelectrodo con la ayuda de

una micropipeta. Se agregan 5 μl de electrolito líquido y 10 μl de electrolito en gel. Una vez se introduce el electrolito se cubren los agujeros del contraelectrodo con una lámina de PDMS.

En la figura 14 se presenta el esquema del circuito equivalente de la celda solar bio-sensibilizada con PS1. Las resistencias involucradas son la del contraelectrodo de PEDOT/CNT, denotada por la resistencia R_{CE} y un elemento de fase constante expresado por CPE_{CE} . Posteriormente se encuentra la impedancia de difusión Warburg denotada por W , la resistencia de la interfase entre el electrolito y las NRs de TiO_2 denotada por r_K y el CPE de la interfase del electrolito y el TiO_2 . Dentro de la NR se tienen una resistencia eléctrica R_D . En la superficie del FTO se presentan 2 tipos de resistencias distintas. La primera se encuentra en la interfase entre las NRs y el fotoánodo expresada por la R_{G/TiO_2} y el CPE_{G/TiO_2} . La segunda se presenta en el punto de contacto entre el electrolito y el FTO denotada por la $R_{G/\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}}$ y el $CPE_{G/\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}}$. Por último, el FTO del fotoánodo tiene su propia resistencia eléctrica expresada por la R_G .

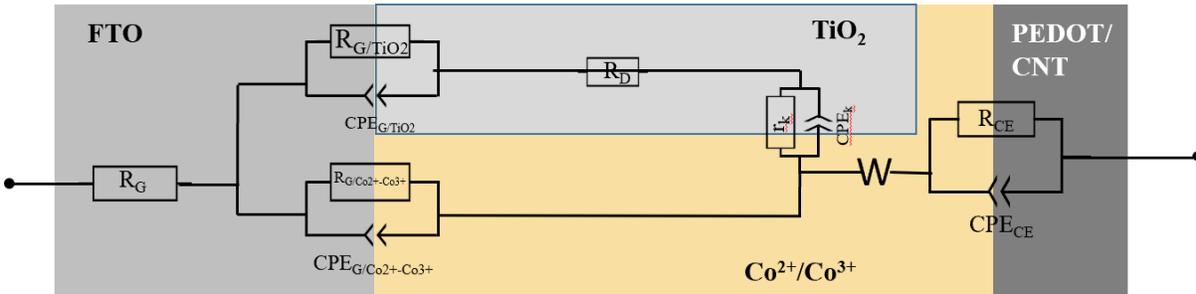


Figura 14. Esquema de circuito equivalente de la celda solar bio-sensibilizada con PS1 (C. C. Villarreal, A. Mulchandani *et. al.*, 2022).

3.5 Caracterización:

Para observar las características morfológicas, químicas y ópticas de los fotoánodos sintetizados es necesario realizar distintas pruebas de caracterización.

Para observar la morfología de las NRs desde una vista superior y transversal es necesario utilizar un microscopio electrónico de barrido (SEM). El equipo utilizado para esta caracterización es un JEOL JSM-IT500. A cada una de las muestras a observar se les recorta una esquina utilizando un cortador de vidrio en la que se observa la capa de NRs desde una vista transversal. Cada muestra se sujeta a un portamuestras con una cinta conductora de carbono. A

las esquinas cortadas de cada muestra y cuando sea posible a la muestra completa se les aplica un recubrimiento de oro para mejorar la conducción de electrones y obtener una imagen más nítida.

Para obtener información sobre la estructura química de las muestras es necesario realizar una prueba Raman. El equipo utilizado para realizar esta prueba es un Thermofisher Scientific DxR Raman, con una potencia máxima de 130 W y un voltaje V_{CC} de +12 V. La longitud de onda del láser utilizado para caracterizar las muestras es de 500 nm. Las muestras se colocan dentro del equipo y se examinan con su microscopio. Una vez se encuentra el punto deseado se realiza la caracterización.

La prueba de UV-Visible es útil para determinar las propiedades ópticas de la muestra en términos de la cantidad de radiación que atraviesa los materiales de la muestra a lo largo de un rango de longitudes de onda o la cantidad de radiación que se absorbe. Inicialmente el equipo de calibra con un patrón estandarizado del equipo con el que se determina una línea base. Posteriormente se introducen las muestras al equipo y se configuran los parámetros del ensayo. El rango de longitudes de onda fue de 300 nm hasta 800 nm. Para cada una de las muestras se realizan 2 tipos de mediciones. Una incidiendo el haz en la cara conductora donde hay una mayor cantidad de precipitado denominada “lado V” y en la cara contrario no conductora denominada “lado R”.

La determinación del ancho de banda de los fotoánodos sintetizados se realiza por medio del método del gráfico de Tauc detallado en el tutorial realizado por SAYPhysics, 2021. Para esto se utilizan los datos obtenidos de % de transmisión de la prueba de UV-Visible. Inicialmente el % de transmisión se convierte en la absorbancia utilizando la **ecuación 14**.

$$A = 2 - \log(\% \text{ de transmisión})$$

Ecuación 13. Cálculo de la absorptividad a partir del % de transmisión (SAYPhysics, 2021).

Posteriormente, es necesario determinar la energía a partir de la longitud de onda de la radiación incidente y el coeficiente de absorción (α) con la **ecuación 15** y la **ecuación 16** respectivamente.

$$E = \frac{1240}{\text{Longitud de onda}}$$

Ecuación 14. Determinación del nivel de energía a partir de la longitud de onda (SAYPhysics, 2021).

$$\alpha = 2.302 * A$$

Ecuación 15. Coeficiente de absorción (SAYPhysics, 2021).

Por último, es necesario calcular la energía del ancho de banda por medio de la ecuación de Tauc en condiciones de transiciones electrónicas indirectas permitidas y transiciones electrónicas directas permitidas como se presenta en la **ecuación 17** y la **ecuación 18**.

$$\text{Ecuación de Tauc}_{\gamma=1/2} = (\alpha * E)^{\gamma}$$

Ecuación 16. Ecuación de Tauc con transiciones indirectas permitidas (SAYPhysics, 2021).

$$\text{Ecuación de Tauc}_{\gamma=2} = (\alpha * E)^{\gamma}$$

Ecuación 17. Ecuación de Tauc con transiciones directas permitidas (SAYPhysics, 2021).

Los resultados de ambas ecuaciones de Tauc se grafican y se selecciona el gráfico más adecuado para la determinación del ancho de banda dependiendo de cuál presenta una pendiente más pronunciada. Al descartar uno de los gráficos se procede a trazar una línea recta a lo largo de la pendiente de la curva hasta intersectar con el eje X del nivel energético. Este punto de intersección corresponde a la magnitud de la energía del ancho de banda del TiO₂ en cada fotoánodo.

Para observar el desempeño de las celdas solares con los fotoánodos sintetizados en términos de su corriente, voltaje e impedancia generada se utiliza un simulador Oriel LCS-100. Inicialmente es necesario calentar la lámpara del simulador solar por un periodo de media hora, durante la cual se ensamblan las celdas solares con el procedimiento descrito anteriormente y se conectan 2 cables de lagartos a las terminales del potenciómetro Methrom Autolab PGSTAT128 N, SN AUT84181. Luego de ensamblar las celdas solares se comprueba la conductividad y resistencia de las zonas despejadas de NRs y PDMS. En estas secciones se acoplan los lagartos conectados

al potenciómetro. Posteriormente se procede a medir el voltaje de circuito abierto (V_{OC} por sus siglas en inglés), la corriente de corto circuito (I_{SC} por sus siglas en inglés) o la densidad de corriente de corto circuito (J_{SC} por sus siglas en inglés), el porcentaje de eficiencia (PCE% por sus siglas en inglés) y el factor de llenado (FF% por sus siglas en inglés) generados por la celda solar. Posteriormente, se realiza el análisis de las curvas I-V y la impedancia por medio del ajuste de los parámetros de resistencia Óhmica en serie (R_s), la resistencia de transferencia de carga en el contraelectrodo (R_{CE}), la resistencia de recombinación de electrones en la interfase entre el TiO_2 y el electrolito (R_k), la recombinación de electrones en la interfase entre el TiO_2 y el electrolito (f_k), la transferencia de carga en la interfase del contraelectrodo y el electrolito (f_{CE}), el coeficiente de Warburg (W) y los índices CPE (n_{CE}) y (n_K) siguiendo el modelo descrito por los trabajos de S. Sarker, A. J. S. Ahammad, H. W. Seo & D. M. Kim, 2014, Q. Wang, J. E. Moser & M. Grätzel, 2005, R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl & J. Luther, 2002 y C. C. Villarreal, J. I. Sandoval, P. Ramnani, T. Terse-Thakoor, D. Vi & A. Mulchandani, 2022.

4. Resultados y Análisis

4.1 SEM

Los resultados de los procesos de síntesis de las NRs se pueden observar en las imágenes SEM de la **figura 15**. En las imágenes **15a, 15b y 15c** se presentan las NRs de la muestra REFA, en las **figuras 15d, 15e y 15f** las NRs del ejemplar REFB, **figura 15g** de la muestra CNT, **figura 15k** PRE-POS, **figura 15m** PRE-FCNT y las **figuras 15n y 15o** el PRE-POS. Las dimensiones promedio de las NRs se presentan en la **tabla 3**. Al ser estas las muestras REFA y REFB réplicas sintetizadas con parámetros muy similares entre sí, ambas presentan una morfología muy similar. Desde una vista superior se observa que la geometría transversal de las NRs es aproximadamente cuadrada. La principal diferencia entre estas 2 muestras es que el grosor de las NRs en REFB es menor, como se observa en la **tabla 3**, por lo que se dispone de un mayor espaciamiento entre las NRs. Esto es producto principalmente de la fluctuación de temperatura durante el periodo de crecimiento del proceso de síntesis. En promedio la temperatura de la síntesis de la muestra REFB probablemente fue menor a la de la REFA lo que resulta en la reducción de la cinética de la reacción de síntesis y en condiciones no tan favorables para la nucleación y crecimiento de los monómeros de TiO_2 que resulta en un crecimiento más limitado de las NRs tanto en las direcciones axial como radial (T. Gupta, Samriti, J. Cho *et. al.*, 2021). Adicionalmente, la orientación de las NRs es más aleatoria en la muestra REFB. Esto se debe a que la superficie del FTO no es completamente plana lo que resulta en un crecimiento inicial de las NRs en distintas direcciones. Adicionalmente, al no haber NRs de mayor grosor que corrigieran la dirección de crecimiento de las NRs más pequeñas se obtiene una orientación más aleatoria de las NRs a lo largo de toda la muestra REFB.

En el caso de la muestra CNT las NRs son incluso más delgadas que las observadas en la REFB. En esta síntesis se adicionó CNT sin funcionalizar a la solución precursora el cual al finalizar el periodo de 4 horas se observó que permaneció dispersado en el líquido.

La muestra que presenta las NRs más delgadas, $0.271 \pm 0.056 \mu\text{m}$, corresponde a la PRE como se puede observar en la **tabla 3**. En la síntesis de las NRs de este ejemplar se utilizó un pretratamiento de TiCl_4 sobre los sustratos antes de introducirlos al autoclave con la solución precursora. Este pretratamiento afecta considerablemente el crecimiento radial de las NRs lo cual

se puede atribuir a las dimensiones de las nanopartículas depositadas sobre el sustrato con el pretratamiento con TiCl_4 . Al utilizar nanopartículas pequeñas formadas por el pretratamiento con TiCl_4 como punto de crecimiento para el proceso de síntesis, sus dimensiones influyen el tamaño final de las NRs (T. Gupta, Samriti, J. Cho *et. al.*, 2021).

Para la muestra PRE-POS **figura15k** se observan NRs muy similares a las obtenidas en las muestras REFA y REFB, de una sección transversal cuadrada, con espacios vacíos entre ellas. y mejor alineadas verticalmente. Esto es producto del pretratamiento con TiCl_4 , el cual proporciona una capa de nanopartículas TiO_2 sobre el FTO del sustrato que ayuda a corregir su rugosidad y produce en una superficie más lisa que permite el crecimiento de las NRs en una orientación axial normal a la superficie.

La capa de NRs obtenida en la muestra PRE-FCNT observada en la **figura 15m** resultó más desorganizada en términos de la verticalidad de su crecimiento en comparación a las del ejemplar PRE a pesar de aplicar el mismo pretratamiento con TiCl_4 . Adicionalmente se puede observar que algunas NRs en PRE-FCNT tienden a aglomerarse llegando a fusionarse entre sí. Esto se debe al crecimiento desorganizado de las NRs que resulta en que estas choquen entre sí durante su crecimiento. La consecuente deposición de monómeros y cristales de TiO_2 junto a la coordinación química que ocurre entre los átomos que componen las caras en común que presentan los cristales de NRs adyacentes hacen que terminen fusionándose entre ellas (B. Santara & P. K. Giri, 2013).

Las NRs sintetizadas en la muestra PRE-POS son las que presentan un mayor grado de aleatoriedad en términos de su orientación de crecimiento axial. Incluso es posible observar que algunas de las NRs tienen una inclinación muy pronunciada, lográndose ver su costado. Adicionalmente, las NRs de la muestra PRE-POS son muy translúcidas llegándose a observar los traslapes entre ellas. Igualmente, algunas de las NRs se encuentran desprendidas del sustrato permaneciendo sujetas solamente a la capa de nanopartículas. Esto puede ser producto del desfase existente entre las redes cristalinas del FTO y el TiO_2 , la cual provoca una adherencia menor entre la interfase de ambos materiales y la consecuente disolución del TiO_2 en contacto con el sustrato hacia la solución precursora (S. Dey & S. C. Roy, 2021; M. Iraj *et. al.*, 2016). La muestra PRE-POS presenta el segundo promedio más grande de diámetro por detrás del ejemplar REFA, que se puede deber a la deposición de NPs alrededor de las nanobarras que expande su

diámetro. La deposición adicional de nanopartículas de TiO_2 sobre las NRs sintetizadas hace que el perímetro de las NRs aumente aproximadamente 400 nm. Adicionalmente, las NPs incorporadas con el postratamiento de TiCl_4 se pueden observar en las **figuras 15n** y **15l** lo que comprueba su presencia en este fotoánodo.

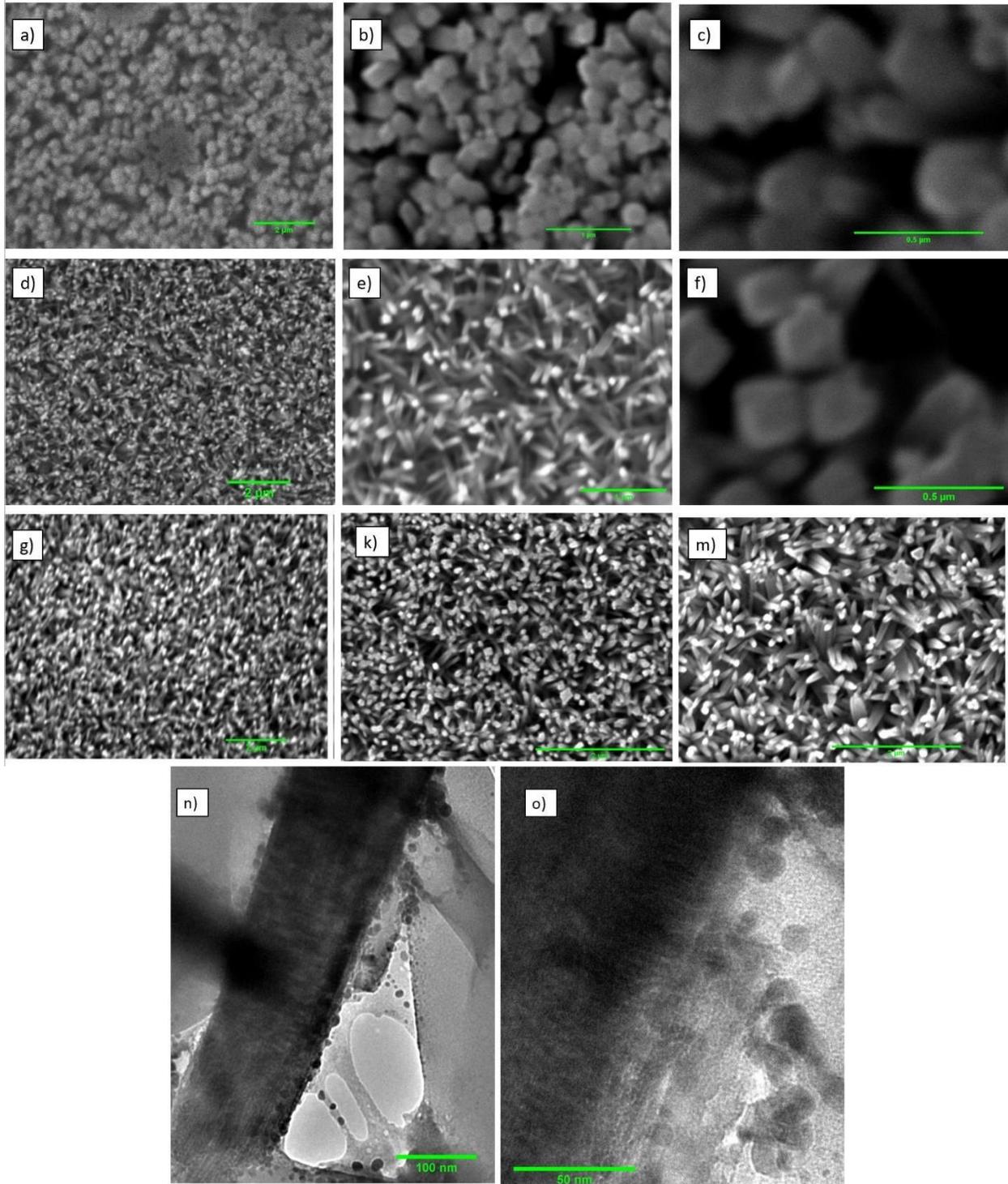


Figura 15. Imágenes SEM de las NRs presentes en las muestras a), b) y c) REFA, d), e) y f) REFB, g), CNT, y k) PRE-POS y m) PRE-FCNT e imágenes TEM de las NRs con NPs de la muestra n) y l) PRE-POS.

Tabla 3. Perímetro, longitud y grado de orientación de las NRs observadas en SEM.

Muestra	Perímetro (μm)	Longitud	Orientación
REFA	0.842 ± 0.187	ND	Alta
REFB	0.379 ± 0.165	ND	Baja
CNT	0.415 ± 0.072	ND	Media
PRE	0.271 ± 0.056	1.846 ± 0.302	Alta
PRE-FCNT	0.314 ± 0.063	1.042 ± 0.169	Baja
PRE-POS	0.649 ± 0.148	1.891 ± 0.473	Baja

4.2 Espectroscopía Raman

En la **figura 16** se presentan los resultados de la espectroscopia Raman para las muestras REFA, REFB, CNT, PRE-FCNT y PRE-POS. Aunque existan diferencias en las condiciones de síntesis de todas las muestras es posible observar algunos picos en común que se presentan en sus gráficas. Las curvas de las **figuras 16a, 16b, 16c, 16d y 16e** correspondiente a las muestras REFA, REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS presentan 2 picos principales característicos. El primero se encuentra alrededor de los $444\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ y el segundo a los 606 cm^{-1} . Por otro lado, los espectros de las **figuras 16c y 16d** de las muestras CNT y PRE-FCNT presentan 2 picos adicionales, el tercero a los 1350 cm^{-1} y el cuarto a los 1588 cm^{-1} . En el caso del espectro de la muestra PRE-POS de la **figura 16e** solamente se presentan 2 picos principales característicos. Los picos que se muestran alrededor de los 450 cm^{-1} y $600\text{-}612\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración E_g y A_{1g} del TiO_2 rutilico (N. Mullani *et. al.*, 2020). Por otro lado, los picos encontrados alrededor de los 1350 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} que concuerdan con las bandas D y G del grafito (N. Mullani *et. al.*, 2020). De esta forma se puede comprobar la presencia de los CNTs incorporados a la solución precursora durante la síntesis de las muestras CNT y PRE-FCNT. En las muestras REFA y REFB se presenta levemente el pico alrededor de los 1600 cm^{-1} que corresponde a la banda G de la hibridación del orbital sp^2 de una estructura grafitica (N. Mullani *et. al.*, 2020). Esto se puede atribuir a la presencia de algunas partículas de carbono producto de la exposición y manipulación de las muestras. El valor de la intensidad de los picos de cada uno de los espectros puede servir como un indicio del nivel de cristalinidad de las NRs de TiO_2 (S. A. Zikalala *et. al.*, 2020). Sin embargo, para los picos correspondientes al TiO_2 todos presentan una

intensidad muy similar, lo que puede significar que su cristalinidad no se vio afectada significativamente con la adición de CNTs, FCNTs o los tratamientos pre y pos síntesis hidrotermal.

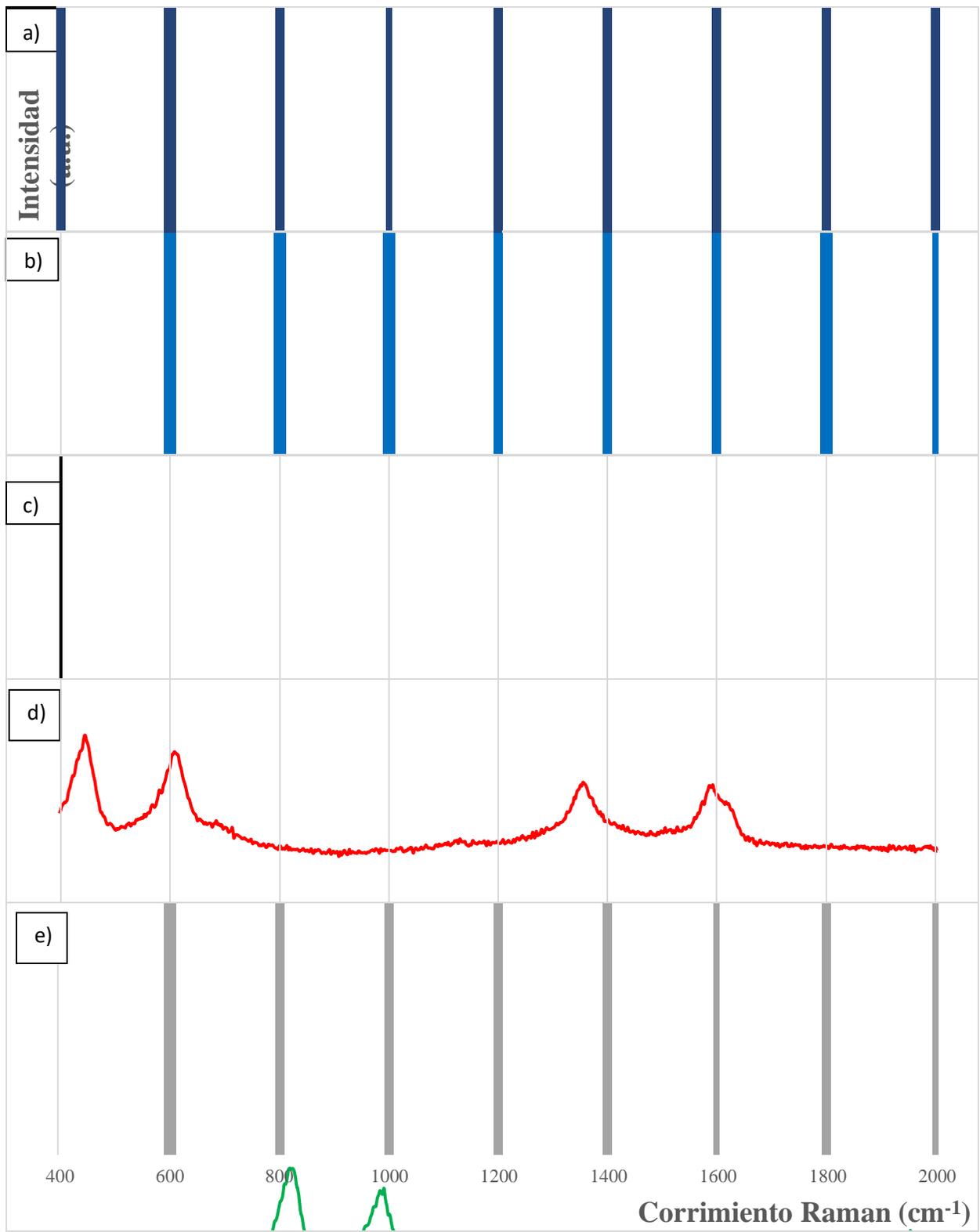


Figura 16. Espectros Raman de las muestras a) REFA, b) REFB, c) CNT, d) PRE-FCNT y e) PRE-POS.

4.3 UV-Visible

Los resultados de la prueba de UV-Visible se presentan en la **figura 17** donde se observan las curvas de transmisibilidad de las muestras REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS. Para la mayor parte de las curvas que corresponden a las muestras REFB, CNT, PRE y PRE-FCNT se presenta un comportamiento similar en la transmisión incremento más significativo entre las longitudes de onda de 350 nm y 400 nm. Pasados los 400 nm la cantidad de radiación que pasa a través de los ejemplares sigue aumentando a una tasa menor. La única muestra que presenta un comportamiento distinto es la PRE-POS en la que la curva de transmitancia se desplaza hacia longitudes de onda mayores y después de 450 nm se mantiene más o menos estable. La muestra que presenta un mayor porcentaje de transmisión es la PRE con un 67%. Seguido de esta la muestra CNT presenta el segundo porcentaje de transmisión más alto con un máximo del 66%. Las muestras PRE-FCNT y REFB son las que presentan un menor porcentaje de transmisión de un 63% y 60% respectivamente. El ejemplar que presentó un menor porcentaje de radiación es la PRE-POS con un máximo de 35%. La diferencia entre la transmisibilidad de las muestras se debe principalmente al espesor de la capa de NRs sintetizada y al diámetro que presenten. Al ser la capa de NRs más gruesa y estas sean de mayor diámetro es más difícil que la luz incidente refracte a través del fotoánodo. No necesariamente el espesor de la capa de NRs es el que define completamente el valor del porcentaje de transmitancia como se puede observar al comparar los resultados de las muestras CNT y PRE-POS. Las dimensiones del perímetro de las muestras PRE y PRE-POS son de $0.271 \pm 0.056 \mu\text{m}$ y $0.649 \pm 0.148 \mu\text{m}$ respectivamente, mientras que su longitud es de $1.846 \pm 0.302 \mu\text{m}$ y $1.891 \pm 0.473 \mu\text{m}$ respectivamente. A pesar de que ambos ejemplares posean un espesor de capa similar el porcentaje de transmitancia de ambos es muy diferente. El mayor perímetro junto a la capa adicional de nanopartículas presentes en la muestra PRE-POS tiende a reflejar y refractar la luz que no es absorbida o transmitida por el sustrato en una mayor medida que las NRs de la muestra PRE. Es importante mencionar que el PS1 generalmente es capaz de absorber las radiaciones con una longitud de onda de alrededor de 700 nm correspondiente al color rojo dentro del espectro visible (M. Tros *et. al.*, 2020). De esta forma, la radiación que no es absorbida por el TiO_2 no es desperdiciada, lo que es el propósito de la sensibilización de los fotoánodos. Aunque todas las muestras presentan distintos resultados en torno a la cantidad de radiación que puede ser transmitida a través de ella misma se puede identificar un comportamiento muy similar entre todas ellas. La radiación con longitudes de onda

corta, menor a los 365 nm para las muestras REFB, CNT, PRE y PRE-FCNT y 390 nm para el ejemplar PRE-POS, es absorbida completamente por la capa de TiO₂ presente sobre el sustrato. Este tipo de radiación de onda corta corresponde al espectro ultravioleta. Por otro lado, la radiación con una longitud de onda más grande correspondiente al color rojo dentro del espectro visible y al espectro infrarrojo es la que tiende a transmitirse en mayor medida a través de las muestras.

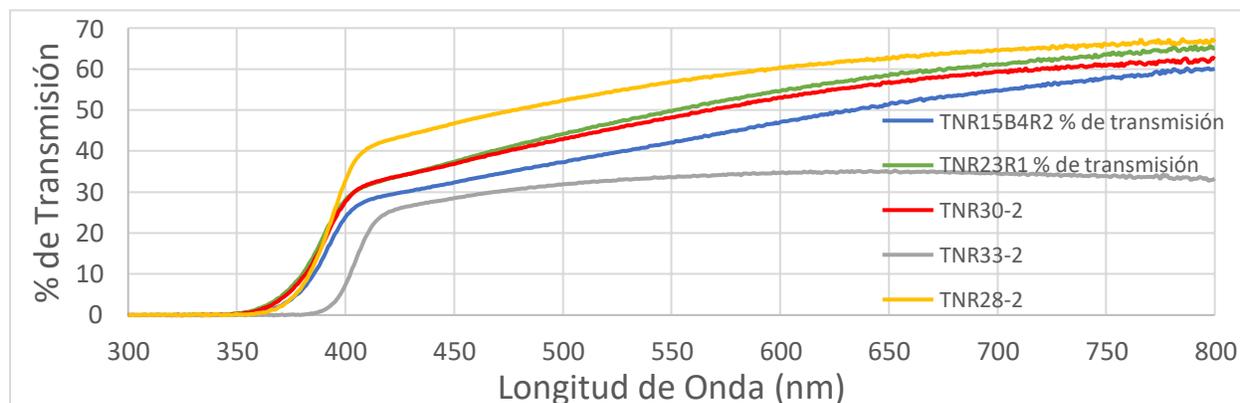


Figura 17. Espectros de % de transmisión en función de la longitud de onda para las muestras REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS.

En la **tabla 4** se presentan los resultados obtenidos de la energía del ancho de banda por medio del método gráfico de Tauc. El valor de la energía del ancho de banda incrementa al agregar CNTs, FCNTs, se reduce al agregar NPs de TiO₂ encima del fotoánodo y se mantiene inalterado con el pretratamiento. Comparando los valores obtenidos de energía de ancho de banda con el gráfico de Tauc y los disponibles en la literatura se encuentra una concordancia con el TiO₂. Específicamente las estructuras cristalinas de anatasa y rutilo son las que mayor concordancia tienen con el valor de la energía del ancho de banda al ser poseer una magnitud de 3.20 eV y 3.28 eV respectivamente (Lau *et. al.*, 2014; Valencia *et. al.*, 2010; N. A. Karim *et. al.*, 2019).

Tabla 4. Energías de ancho de banda promedio para las muestras REFB, CNT y TNR25.

Muestra	Energía de ancho de banda (E_g) (eV)
REFB	3.27
CNT	3.34
PRE	3.28
PRE-FCNT	3.33
PRE-POS	3.24

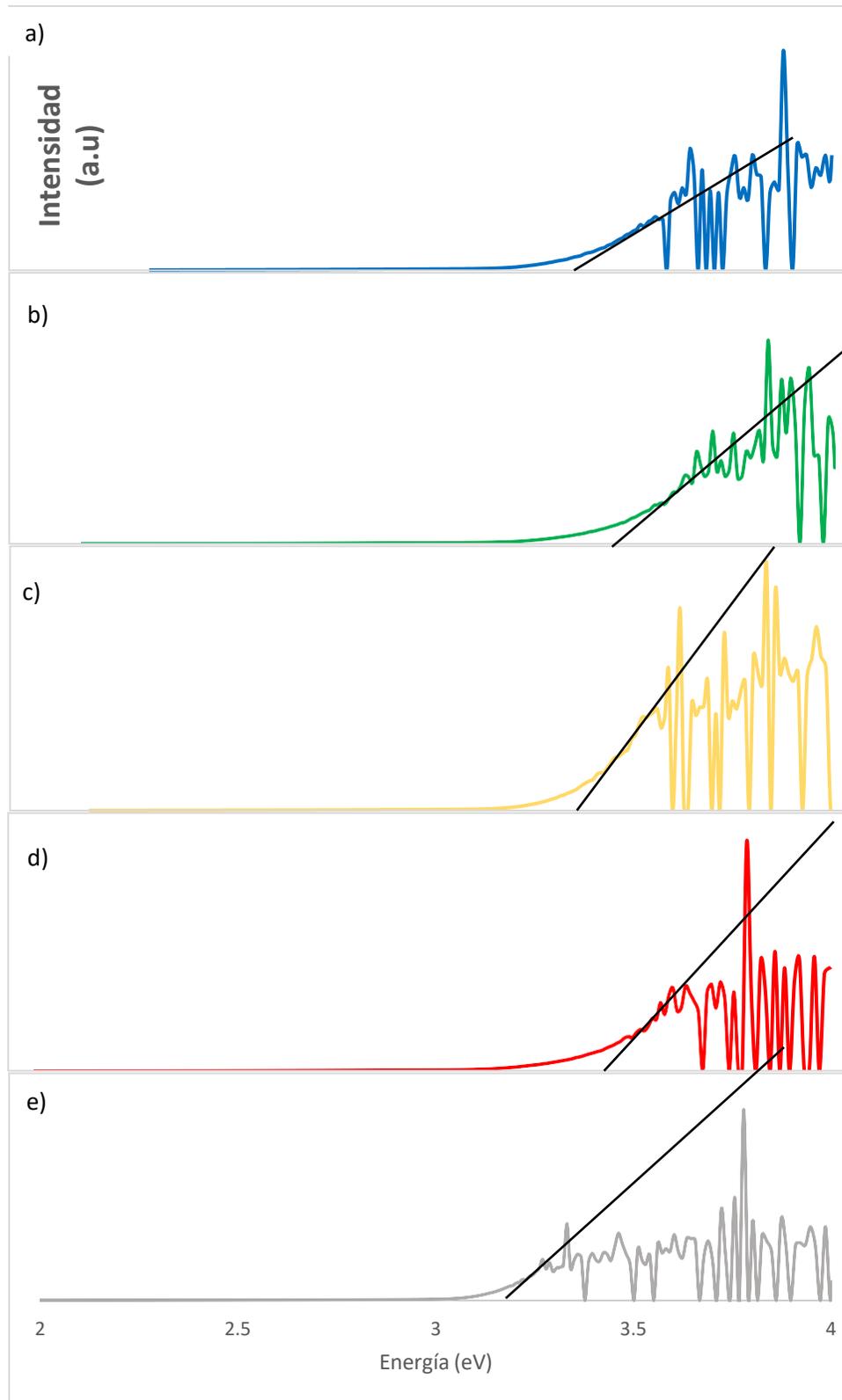


Figura 18. Gráficas de Tauc para la determinación de la energía de ancho de banda para las muestras a) REFB, b) CNT, c) PRE, d) PRE-FCNT y e) PRE-POS.

4.4 Fluorescencia

En la **figura 19** se presentan los espectros de emisión para las muestras REFA, REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT, PRE-POS y Referencia de Nanopartículas (RefNP), utilizando para cada ejemplar una excitación de 330 nm. Dentro de los espectros de todas las muestras a excepción de la RefNP se pueden destacar 2 picos principales ubicados aproximadamente a los 396 nm y 408 nm. Este primer pico ubicado a los 396 nm se puede atribuir a la emisión del ancho de banda próximo del TiO₂ (B. Santara & P. K. Giri, 2013; U. Chinonso *et. al.*, 2020). Adicionalmente, el pico alrededor de los 408 nm se puede atribuir a vacancias de oxígeno superficiales (417 nm) (N. Mullani *et. al.*, 2020; T. S. Natarajan *et. al.*, 2017), electrones auto atrapados (418 nm) (M. Rosales *et. al.*, 2019) e incluso a la misma emisión de ancho de banda (416 nm) (H. K. Sharma *et. al.*, 2021) y (375-425 nm) (N. Naffati *et. al.*, 2020) por la proximidad de este pico a los reportados por estos autores. Otro pico que se puede apreciar en la **figura 19** es el que se encuentra localizado alrededor de los 365 nm para las muestras CNT y REFB.

Al observar la intensidad de los espectros se puede destacar a la muestra CNT como la que más cantidad de defectos posee. Esto se puede atribuir a una transición deficiente para los electrones entre la interfase de los CNTs y las NRs de TiO₂. Esto produce una resistencia más grande para el flujo de electrones lo que resulta en una posibilidad más alta de que estos se recombinen dentro del fotoánodo al no poder continuar su trasiego hacia el sustrato y consecuentemente el circuito externo de la celda solar. Sin embargo, la muestra PRE-FCNT se comporta de forma contraria, donde se da una reducción de la fluorescencia. Seguido de la muestra CNT le siguen en orden descendente los ejemplares REFB, PRE, PRE-POS, REFA y de último PRE-FCNT. La incorporación de los CNTs y FCNTs dentro de la matriz de TiO₂ de las NRs teóricamente ayuda a conducir los electrones excitados rápidamente a través del fotoanodo. La manera en que los CNTs y FCNTs actúan como conductores de electrones es por medio de la formación de heterouniones en la interfase del TiO₂ y los CNTs y FCNTs junto a su nivel de Fermi menor (H. K. Sharma *et. al.*, 2021). De esta forma se facilita la separación de los electrones excitados con sus respectivos agujeros lo que reduce las recombinaciones de electrones dentro de las nanoestructuras al facilitar el flujo de electrones y a la vez la fotoactividad (H. K. Sharma *et. al.*, 2021). En el caso de los FCNTs al facilitarse su incorporación a las NRs de TiO₂ se reducen las bandas existentes en los estados de excitación entre el TiO₂ y su agente dopante (S. A. Zikalala *et. al.*, 2020), lo que resulta en la reducción de recombinaciones de electrones.

Al observar los valores de resistencia eléctrica en el contraelectrodo (R_{CE}), R_k , R_s y la frecuencia de recombinación de electrones en la interfase entre el electrolito y el TiO_2 (f_k) de la **tabla 4** se pueden identificar ciertas tendencias en los parámetros de R_k y f_k . Las curvas de menor intensidad de los fotoánodos PRE-FCNT, REFA y PRE-POS presentan números de R_k altos y a su vez números de f_k bajos. Esto quiere decir que la resistencia que se encuentra en la interfase entre el electrolito y el fotoánodo es cada vez más alta lo que impide a los electrones libres se recombinen con los agujeros dejados por los electrones excitados y a su vez para los electrones provenientes de las reacciones redox que se dan en el electrolito es más difícil recombinarse lo que favorece el flujo de electrones.

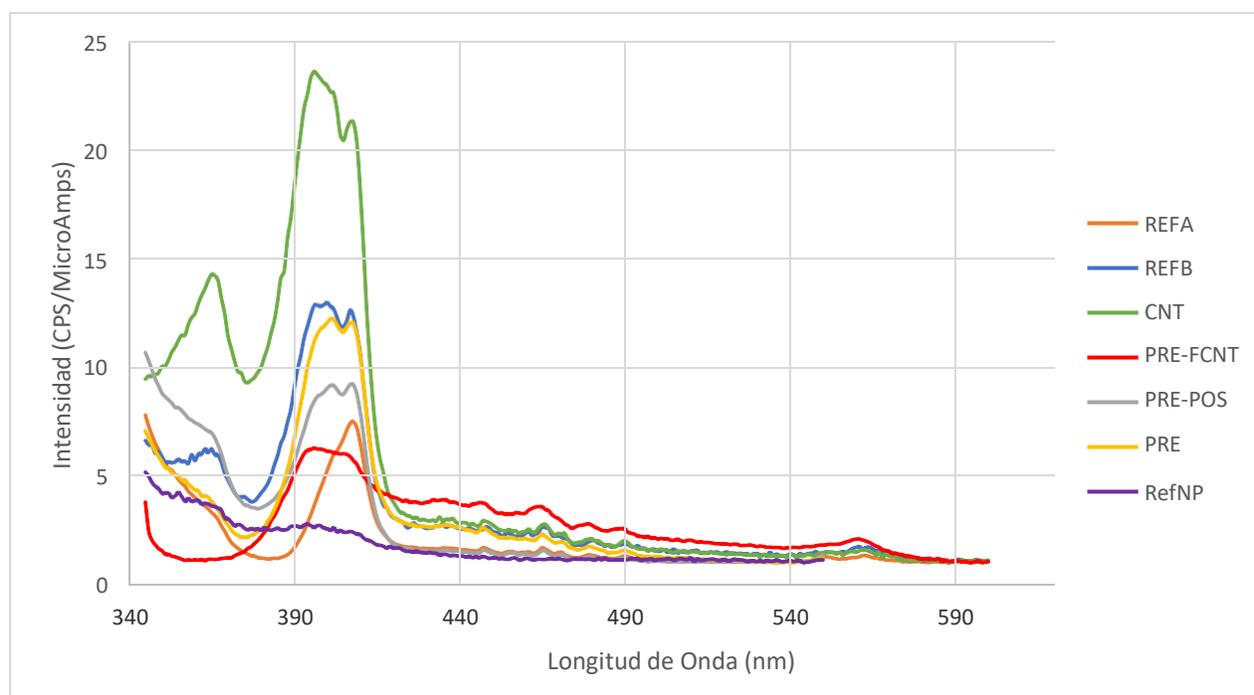


Figura 19. Curvas de emisión obtenidas para las muestras REFB, CNT, PRE, PRE-fCNT y PRE-POS utilizando excitación de 330nm.

En la **figura 20a** se observan las curvas de excitación con una longitud de onda de emisión de 396 nm para las muestras REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS en donde la de mayor intensidad es PRE-POS y la de intensidad más baja es la PRE-FCNT. En la **figura 20b** se observan los resultados de excitación utilizando una longitud de onda de emisión de 408 nm de todas las muestras, encontrándose un patrón muy similar en el orden de intensidad al ser de nuevo la muestra PRE-POS la de mayor intensidad y la PRE-FCNT la última. Las muestras que

le siguen en orden descendente de intensidad son las curvas de CNT, PRE y REFA. Las longitudes de onda utilizadas para la emisión presentan un espectro con 2 picos alrededor de los 322 nm y 330 nm. La segunda refleja la longitud de onda utilizado para obtener los espectros de emisión lo que reafirma la posibilidad de emitir radiación a esta longitud de onda.

Los picos presentes en los espectros de las muestras PRE, PRE-POS y REFB de la **figura 20a** se muevan hacia valores más grandes de longitud de onda y PRE y PRE-POS de la **figura 20b** se trasladan hacia valores más pequeños de longitud de onda. Esto se debe al cambio en el valor del ancho de banda producido por la adición de CNTs, FCNTs o NPs de Ti. Al observar los resultados obtenidos con el método gráfico de Tauc, el valor del ancho de banda varía levemente con cada cambio que se realizó durante el proceso de síntesis. Para el caso de la muestra CNT, la adición de CNTs a las nanobarras aumentó la magnitud del ancho de banda. Lo mismo ocurrió con la PRE-FCNT aunque no se vea reflejado en los resultados de excitación. En el fotoánodo REFB, su longitud de onda es de las más bajas siendo solamente levemente menor la de la muestra PRE-POS. Al desplazarse el ancho de banda de las NRs, los electrones excitados lo alcanzaran a una longitud de onda distinta.

Por otro lado los FCNTs no proporcionan una excitación significativa a lo largo del rango de longitudes de onda presentado en las **figuras 20a** y **20b**. Esto se puede relacionar con la capacidad de conducir efectivamente los electrones por parte del fotoánodo. Al no presentarse una excitación electrónica a una longitud de onda específica es más fácil que los electrones sigan su flujo por la banda de conducción del TiO_2 . En el caso del pretratamiento la incorporación de una capa de NPs sobre el FTO del sustrato contribuye a evitar la recombinación de electrones en la interfaz entre el electrolito y el FTO además de las reducidas bandas intermedias entre el TiO_2 y los FCNTs producto de la presencia de los grupos funcionales del proceso de funcionalización. Este comportamiento se refleja en los resultados de emisión en donde la muestra con menores recombinaciones es la PRE-FCNT y en los resultados de impedancia, V_{OC} , J_{SC} y PCE% detallados más adelante.

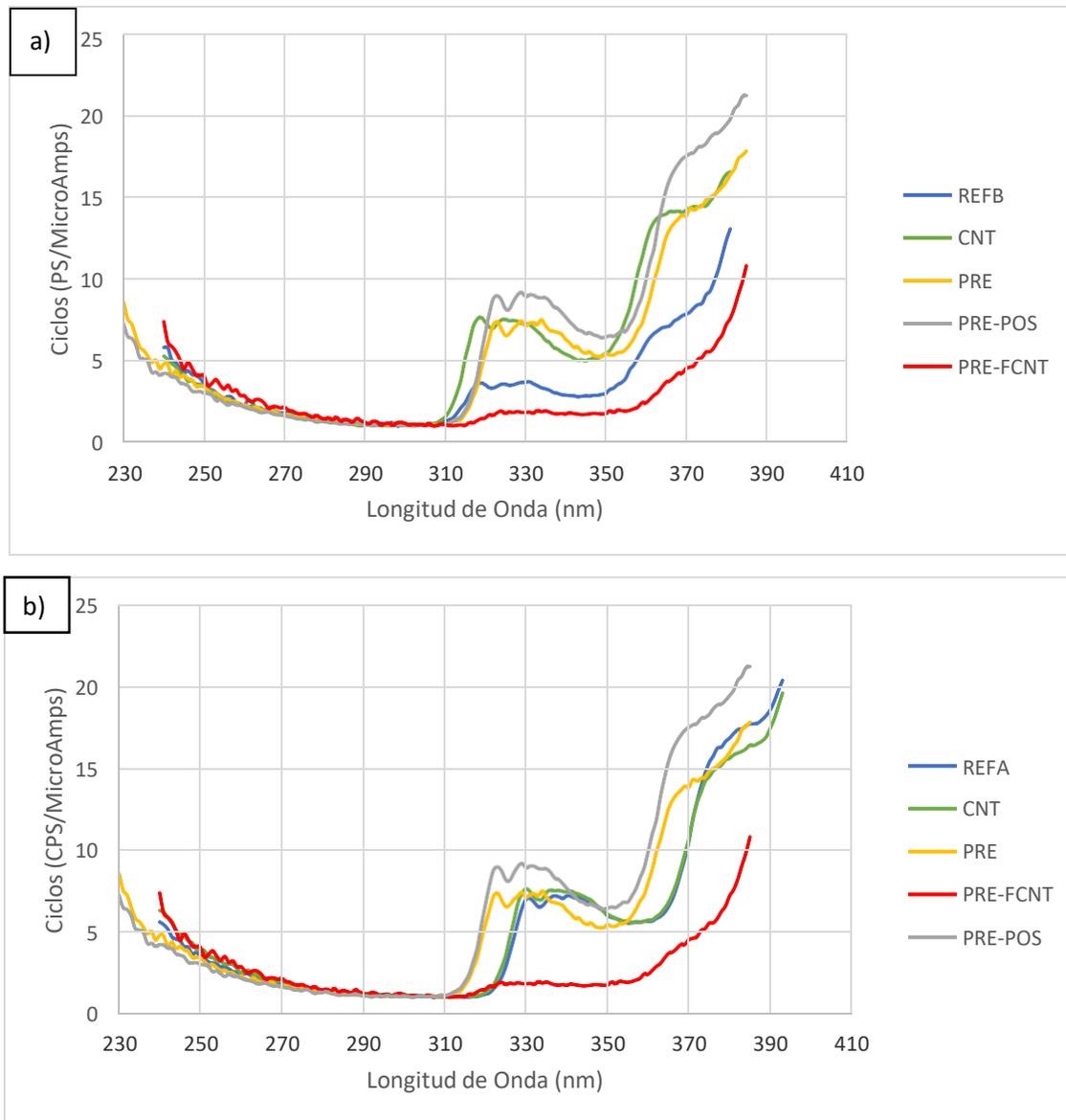


Figura 20. Curvas de excitación obtenidas para las longitudes de onda de a) 396 nm, b) 408 nm.

4.5 EDS

En la **figura 21** se pueden observar los resultados obtenidos de la prueba EDS para las muestras REFA, CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS. En la **tabla 5** se presentan la composición elemental para cada una de las muestras. La presencia de elementos como el Silicio, presente en el pico a los 1.7 keV (SiKa), y una parte del oxígeno, ubicado en el pico a los 0.5 keV, corresponden al SiO₂ del vidrio conductor mientras que el Sn, identificado en los picos ubicados a los 0.4 keV (SnMz), 3.1 keV (SnL1), 3.4 keV (SnLa), 3.6 keV (SnLb), 4.1 keV (SnLr), 4.2 keV (SnLr2) y 3.9 keV (SnLb2) junto a otra porción del O corresponden a la capa de FTO presente en la superficie

conductora donde crecieron las NRs. Los porcentajes de masa de Ti, denotado por las señales 0.4 keV (TiLl y TiLa), 4.5 keV (TiKa) y 4.8 keV (TiKb) y el oxígeno con el pico alrededor de los 0.5 keV (Oka) se atribuyen a la capa de NRs de TiO₂ presente en cada fotoánodo. Otros elementos como el Cl, identificado por el pico en 2.6 keV (ClKa), en las muestras CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS corresponden a remanentes del proceso de síntesis de las NRs o funcionalización del CNT. Este pico puede ser producto del pretratamiento con TiCl₄ o incluso remanentes del proceso de síntesis al utilizar HCl en la solución precursora y es posible que queden remanentes de átomos de cloro enlazados a la red cristalina del TiO₂ como especies intermedias de los procesos de olación y oxolación correspondientes a las etapas de formación y crecimiento de cristales de TiO₂. Algunos picos particulares son los presentes a los 2.4 keV (SKa) para el azufre en la muestra PRE-FCNT que se relaciona al H₂SO₄ durante el proceso de funcionalización de los CNTs, donde un porcentaje del azufre quedó como remanente luego del centrifugado y secado de los CNTs.

En todas las muestras se observa la presencia de carbono con el pico próximo a los 0.3 keV. El ejemplar que menor porcentaje de carbono presenta, del $0.78\pm 0.03\%$, es la PRE en la que no se adicionaron los CNTs a la solución precursora. Los mayores porcentajes de masa de C, presente en el pico ubicado a los 0.3 keV, se observan en las muestras CNT y PRE-FCNT, en las que se adicionaron CNTs y fMWCNTs a la solución precursora respectivamente. Como se observa en el contenido de C en la muestra PRE-FCNT, de un $16.84\pm 0.17\%$, en comparación con el de la CNT, de un $1.57\pm 0.08\%$, indica que la funcionalización de los CNTs facilitó su incorporación a la matriz de NRs de TiO₂. Esto se debe a la presencia de grupos funcionales que poseen átomos de O, como hidroxilos y carbonilos, en la superficie de los CNTs, los cuales funcionan como puntos de adherencia para el TiO₂. Adicionalmente, la diferencia de pH presente en la dispersión de los FCNTs y la solución precursora produce una diferencia de cargas entre los grupos funcionales adheridos a la superficie de los FCNTs y el TiO₂ (M. Anjidani *et. al.*, 2017). De esta forma, se produce una atracción intermolecular entre ambas nanoestructuras lo que facilita su adición a la matriz de NRs de TiO₂ en comparación con los CNTs no funcionalizados.

Tabla 5. Contenido en porcentaje de masa de cada elemento presente en las muestras CNT, PRE, PRE-FCNT y PRE-POS.

Elemento	CNT	PRE	PRE-FCNT	PRE-POS
O	45.33±1.14	35.15±0.28	51.28±0.88	58.04±0.78
Si	5.22±0.13	0.47±0.02	0.98±0.05	16.50±0.17
Ti	8.01±0.16	34.68±0.12	11.90±0.12	17.95±0.16
Sn	39.87±0.40	28.97±0.13	18.01±0.19	ND
C	1.57±0.08	0.30±0.01	16.84±0.17	ND
Cl	0.29±0.01	ND	0.30±0.02	1.12±0.04

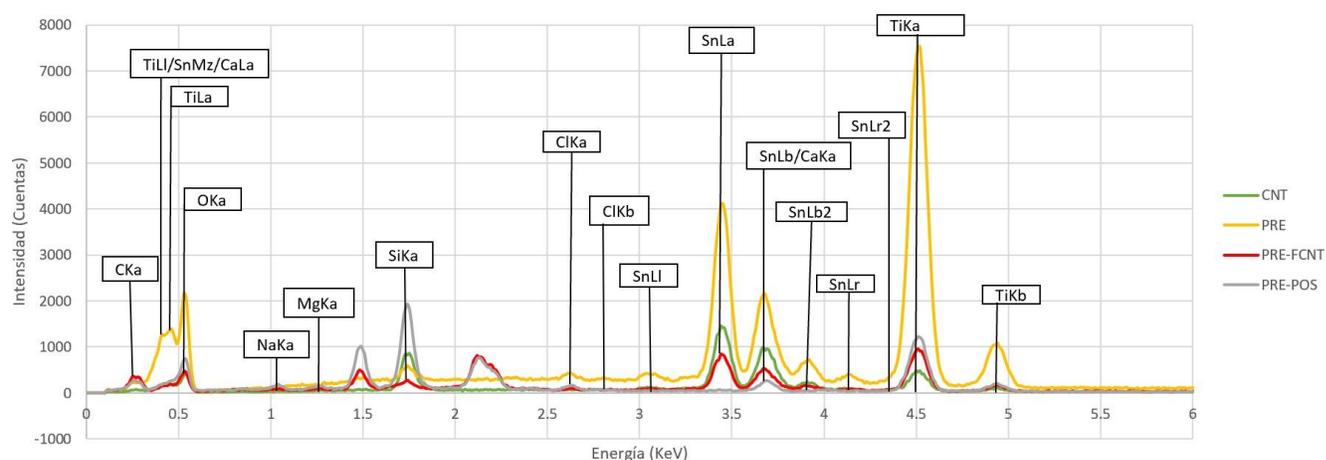


Figura 21. Espectros de EDS para las muestras CNT, PRE y PRE-FCNT.

4.6 Desempeño fotovoltaico de las celdas solares de NRs bio-sensibilizados con fotosistema I

Las muestras REFA, REFB, CNT, PRE y PRE-FCNT fueron utilizadas para fabricar celdas solares sensibilizadas con la proteína fotosintética PSI y comparadas con una referencia de NPs. Se midieron las curvas de J-V para determinar el V_{OC} , J_{sc} , PCE% y FF% de las celdas, que se presentan en la **figura 24** y **25**. También se aplicó espectroscopía de impedancia electroquímica para extraer información de las resistencias internas de los dispositivos y se muestran en la **figura 26** y **27**. La **figura 22** muestra el modelo de circuito equivalente utilizado para estimar los valores de R_s , R_{CE} , f_{CE} , R_k , f_k y W . En la **tabla 6** se observan los valores obtenidos de cada muestra solar. La celda solar que presenta un mayor desempeño es la PRE en términos de PCE%, J_{sc} y V_{oc} . El rendimiento mucho mayor de esta muestra se atribuye al tamaño más pequeño de las NRs conseguido con el pretatamiento con $TiCl_4$ que genera una mayor área superficial y por tanto una mayor área de contacto con la proteína y el electrolito para generar mayor cantidad de

eventos fotovoltaicos. Esto se comprueba porque esta celda presenta menor R_k y mayor f_k que las demás. Al haber una menor impedancia en la celda solar PRE se tiene una oposición más baja al flujo de electrones lo que hace que se puedan mover más fácilmente los electrones excitados del PS1 por parte de los fotones incidentes y aumente consecuentemente la eficiencia de la celda solar. La capa de NPs depositada en el pretratamiento con $TiCl_4$ recubre la superficie del vidrio conductor y puede reducir la posibilidad de recombinaciones de electrones causadas por el contacto del electrolito con el recubrimiento de FTO. Al haber menos recombinaciones en una celda solar hace que no se pierda una gran cantidad de electrones excitados por la luz incidente y puedan conducirse efectivamente a través del fotoánodo, el electrolito, el contraelectrodo y el circuito externo conectado a la celda solar completando totalmente el circuito y haciendo posible el regreso de los electrones a la capa de valencia del agente sensibilizador. La celda solar que menor desempeño presenta es la REFA, que se sintetizó en condiciones muy similares a REFB pero presenta una diferencia muy amplia en su PCE%. Esto se debe a que las NRs de REFA son el doble de diámetro que las de la muestra REFB, reduciendo significativamente su área superficial, aumentando la R_k en la interfaz. La incorporación de CNTs sin funcionalizar en la celda solar no produjo un incremento significativo en el desempeño de la celda solar, siendo el PCE% muy similar al de la celda solar REFB que no cuenta con CNTs. En el caso de la celda PRE-CNT el PCE% fue casi la mitad de la celda PRE, indicando que la inclusión de los CNTs fue detrimental para el desempeño. La celda PRE-CNT también presenta mayor R_k que la celda PRE y la f_k más baja de todas las celdas, con el W más alto, señalando que la adición de los CNTs genera mayor restricción a la difusión de los iones en la superficie de los TNR y a la transferencia de carga en la interfaz.

Al comparar los resultados con el fotoánodo de referencia de NPs todas las muestras sintetizadas con NRs en su fotoánodo presentan un desempeño menor, con una diferencia en el PCE% desde los 2.3% en el ejemplar PRE hasta los 7.9% en el fotoánodo REFA. Aun así, los fotoánodos sintetizados pueden alcanzar o sobrepasar los resultados obtenidos con el fotoánodo de NPs. Este es el caso con el V_{OC} en las muestras PRE y PRE-FCNT que tienen un valor de 883 V y 867 V respectivamente en comparación con los 776 V de la referencia de NPs. El J_{SC} que más se aproxima al obtenido con la referencia de NPs es el del fotoánodo PRE, habiendo una diferencia de 3.3 mA/cm^2 . El FF% de todas las muestras sintetizadas de NRs no tienen una magnitud muy cercana al de la referencia de NPs, siendo el de la CNT el que más se aproxima. En términos de

las recombinaciones de electrones, el W y como se menciona anteriormente el R_K incrementan en comparación con la referencia de NPs mientras que el f_k disminuye significativamente. El balance de aumento y disminución de estos parámetros no es lo suficientemente adecuado como para obtener un menor número de recombinaciones de electrones en los fotoánodos de NRs, sino que estas aumentan lo suficiente para disminuir el J_{SC} y el PCE% de las celdas solares. Igualmente se debe tomar en cuenta que la adición del PS1 a las NRs no fue el ideal, llegando a desprenderse parcialmente en algunas muestras. Esto limita significativamente la capacidad del PS1 de excitar electrones y transmitirlos hacia los demás componentes de la celda solar lo que resulta igualmente en la disminución de PCE%. El circuito equivalente de la celda solar descrito anteriormente se presenta en la **figura 22**.

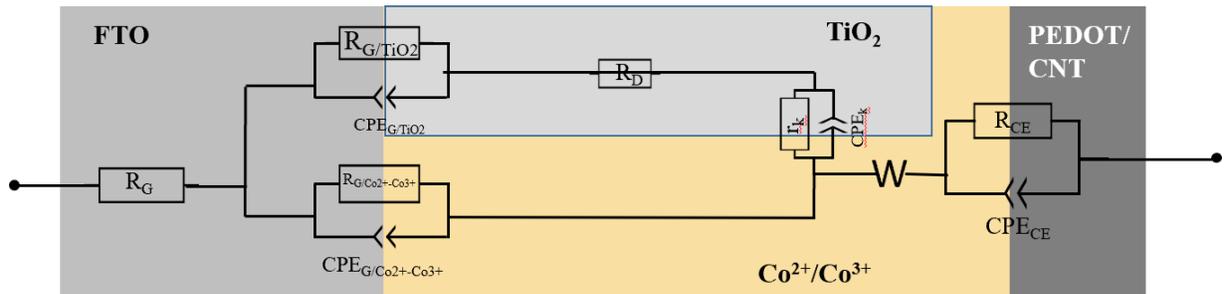


Figura 22. Circuito equivalente de la celda solar bio-sensibilizada con PS1.

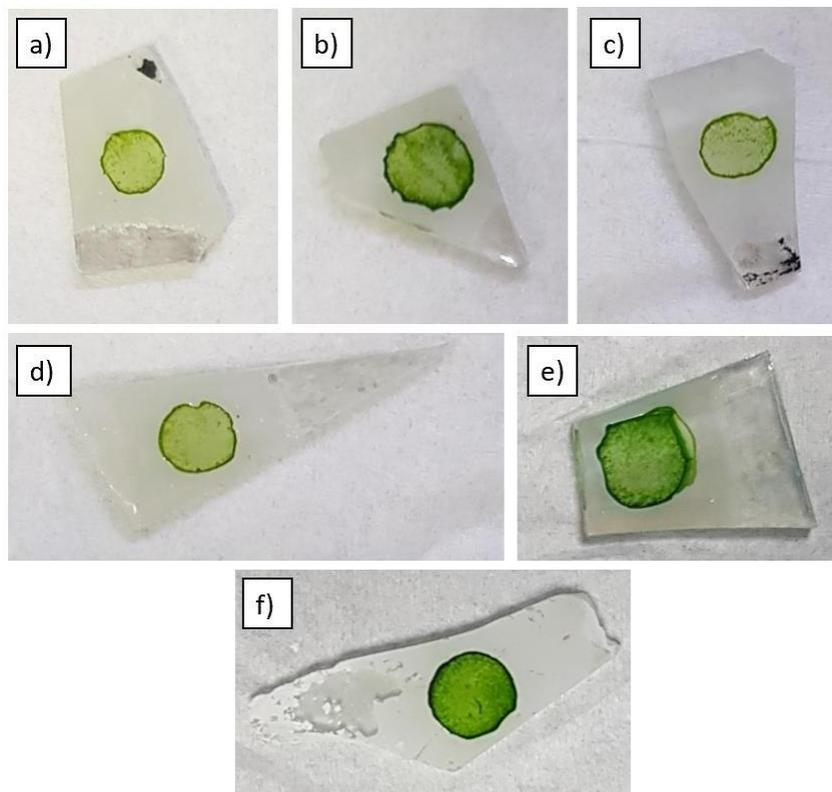


Figura 23. Fotoánodos sensibilizados con PS1 para uso en celdas solares a) REFA, b) REFB, c) CNT, d) PRE, e) PRE-FCNT y f) PRE-POS.

Tabla 6. Indicadores de desempeño fotovoltaico de celdas bio-sensibilizadas con PSI

Muestra	Perím (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	PCE%	FF%	R _s (Ω)	R _{CE} (Ω)	f _{CE} (Hz)	R _k (Ω*cm ²)	f _K (Hz)	W (Ω/s ^{0.5})
REFA	842	502	0.018	0.002	24	15	30	1400	5800	1,5	720
REFB	379	629	0.029	0.011	59	21	8	1600	2600	1,6	300
CNT	415	593	0.026	0.010	61	22	25	2000	5500	1	450
PRE	271	883	0.119	0.058	56	22	26	1100	2850	2	220
PRE-FCNT	314	867	0.060	0.026	50	20	33	800	1500	3	1300
NPs	NA	776	0.152	0.081	69	20	50	70	230	55	300

En la **figura 24** se observan las curvas J-V de las celdas solares ensambladas con los fotoánodos sintetizados con NRs. Como se refleja en los resultados obtenidos en la **tabla 6**, la muestra que mayor efecto fotovoltaico presenta en la muestra PRE, seguida de la PRE-FCNT. Esto se denota por la amplia separación que tienen las curvas de las muestras en condiciones de iluminación y oscuridad. Los demás fotoánodos, REFA, REFB y CNT, presentan un efecto fotovoltaico muy similar. Igualmente, en la gráfica se reflejan los resultados de V_{OC} y J_{SC} presentados en la **tabla 6**. La potencia de la celda solar se observa en el eje Y secundario de la **figura 25**. El comportamiento de la potencia se asemeja al del J_{SC} como es el caso de las curvas de las muestras PRE, PRE-FCNT, REFA, REFB y CNT. La celda solar que utiliza el fotoánodo PRE es el que mayor potencia presenta, alrededor 0.0583 mW/cm^2 a -0.65 V . La que le sigue es la del fotoánodo PRE-CNT con alrededor de 0.0262 mW/cm^2 a -0.62 V . Luego le siguen la REFB con un máximo de 0.0109 mW/cm^2 a aproximadamente -0.46 V , la CNT con 0.00958 mW/cm^2 alrededor de los $-0,44 \text{ V}$ y la REFA con 0.00218 mW/cm^2 a aproximadamente -0.25 V .

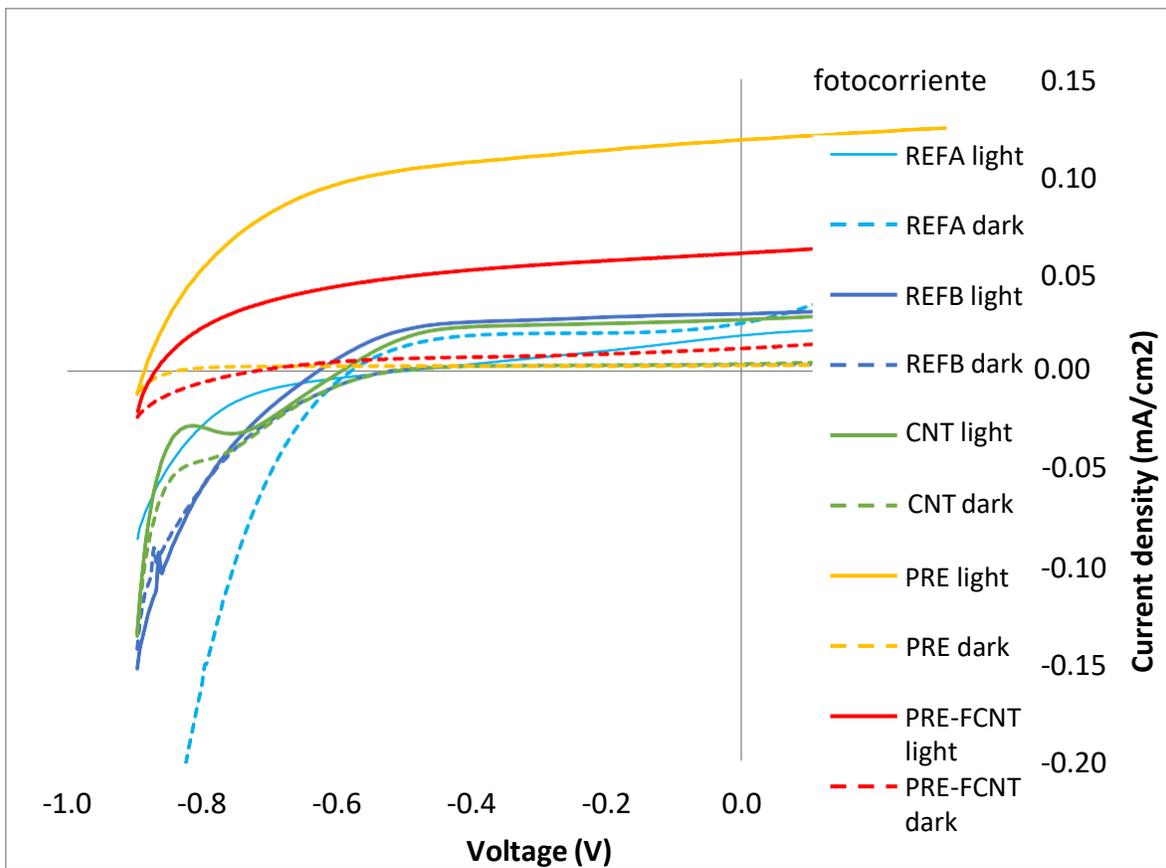


Figura 24. Gráfica I-V de la fotocorriente obtenida para las muestras REFA, REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT en condiciones de luz y oscuridad.

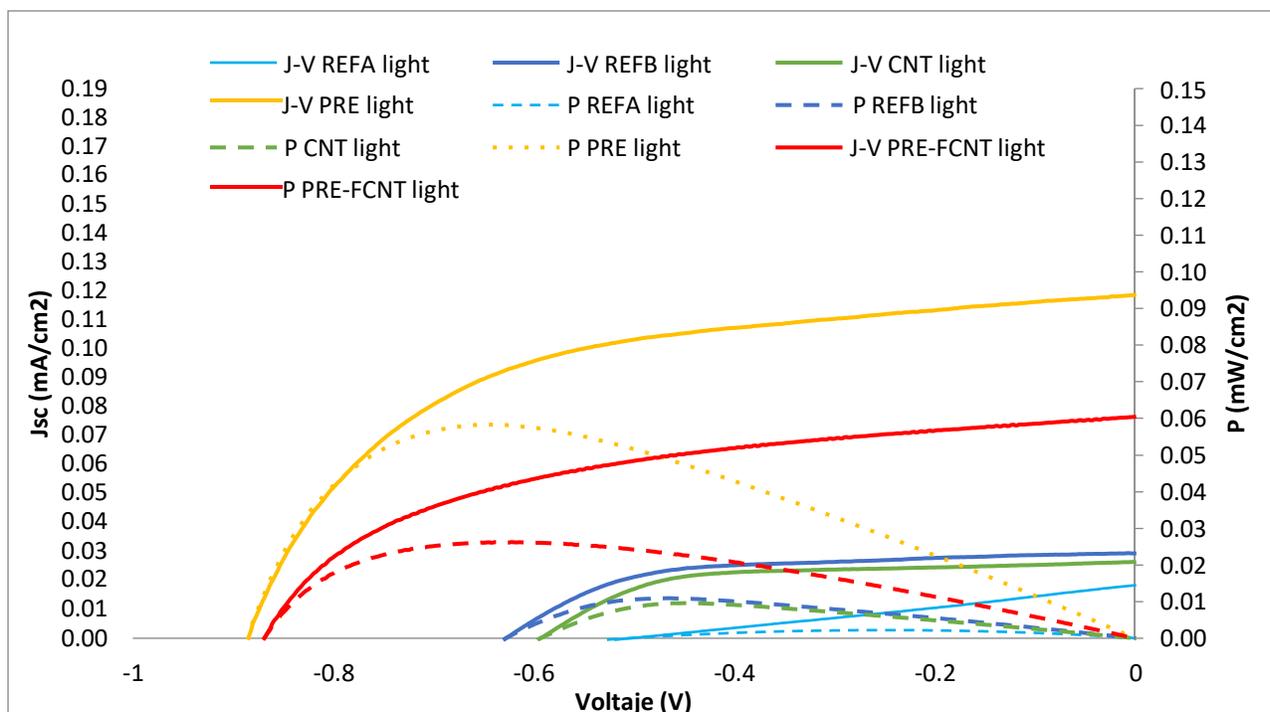


Figura 25. Gráfica en el primer cuadrante de la curva I-V y potencia para las muestras REFA, REFB, CNT, PRE, PRE-FCNT.

En las **figuras 26** y **27** se presentan los resultados de impedancia obtenidos para las celdas solares que utilizan los fotoánodos de NRs. En ambas figuras se puede observar que las muestras que poseen una menor impedancia son la PRE-FCNT y la PRE, seguidas de la CNT, REFA y REFB. Esto concuerda con los resultados de PCE%, V_{OC} y J_{SC} de la **tabla 6**, en los cuales se presentaron las magnitudes más altas en los fotoánodos PRE y PRE-FCNT. Lo mismo ocurre en caso contrario con las muestras REFA y REFB en las que se presenta la impedancia más alta y los valores más bajos de V_{OC} , J_{SC} y PCE%. La principal razón por la que se dan estas relaciones con los parámetros de la **tabla 6** es la resistencia que se impone al flujo de electrones a través de la celda solar. Al haber una resistencia menor se hace posible un trasiego más sencillo de los electrones, produciendo un J_{SC} y V_{OC} más grandes que a su vez resultan en un aprovechamiento mayor de los electrones excitados sin recombinar reflejado por el PCE%.

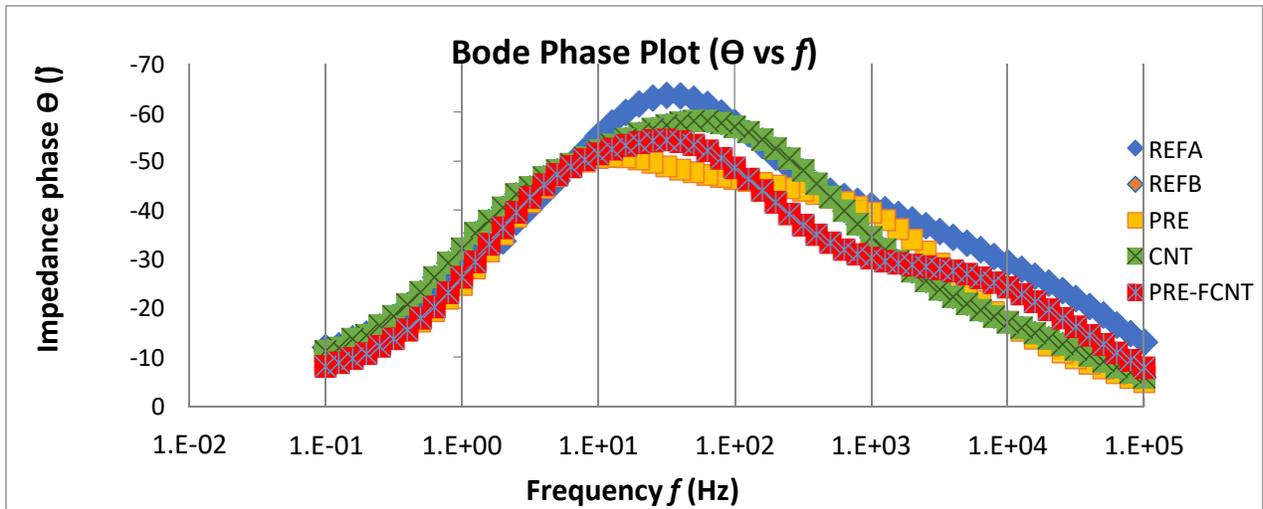


Figura 26. Gráfica de Bode phase para la impedancia de las muestras REFA, REFB, CNT, PRE y PRE-FCNT.

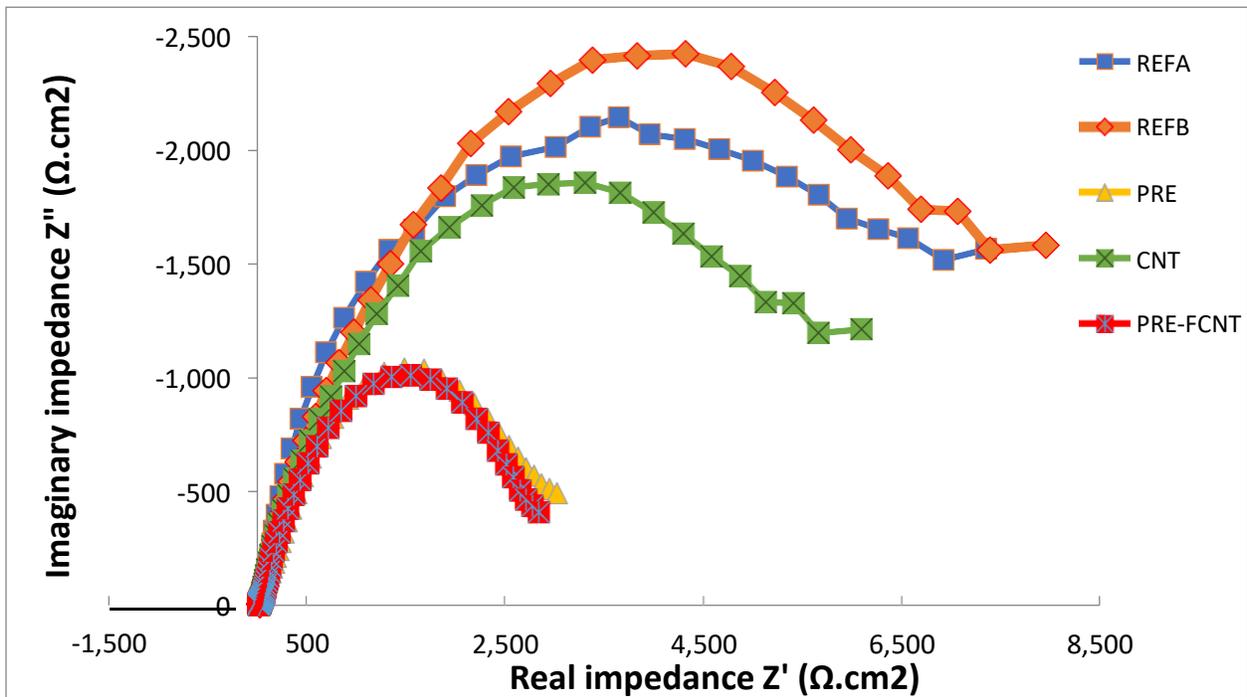


Figura 27. Gráfica de impedancia (a) de fase de Bode y (b) Nyquist

5. Conclusiones y recomendaciones

La temperatura de crecimiento durante el proceso de síntesis hidrotermal es el parámetro que afecta principalmente las dimensiones del perímetro de las NRs. La adición de CNTs, FCNTs y NPs de Ti en el pretratamiento tienden a reducir el perímetro de las NRs del fotoánodo mientras que la deposición de NPs en el postratamiento con TiCl_4 sobre la superficie de las NRs aumenta su perímetro. El uso de CNTs y pretratamiento de TiCl_4 resulta en una capa de NRs más desorganizada con un crecimiento de poca verticalidad.

Las pruebas de espectroscopía Raman y EDS confirman la presencia de TiO_2 rutilico en todas las muestras. En el caso de los fotoánodos CNT y PRE-FCNT se observa la presencia de C, en especial en la segunda muestra lo que indica que la funcionalización de los CNTs ayuda considerablemente a la adición de los CNTs a la matriz de NRs de TiO_2 .

La adición de CNTs a las NRs aumenta los defectos de vacancias de oxígeno ocasionando mayor resistencia producto de una transición deficiente en la conducción de electrones en la interfase del CNT y el TiO_2 . En todos los fotoánodos se absorben las longitudes de onda más cortas notándose un incremento significativo entre 350 nm y 400 nm. La adición de 2 capas de NPs antes y después del proceso de síntesis impide que se transmitan más fácilmente la radiación incidente. Adicionalmente, la incorporación de CNTs y FCNTs aumenta el valor del ancho de banda mientras que las NPs lo reducen.

De los fotoánodos sintetizados con NRs la muestra PRE fue la que obtuvo un mayor PCE%, V_{OC} , J_{SC} , f_k , efecto fotovoltaico y potencia mientras que a la vez fue la que menor impedancia y R_k presentó. La morfología de las NRs y la reducción de recombinaciones en la interfase del electrolito y FTO son las principales razones por las que su desempeño fue mayor. El uso de CNTs sin funcionalizar dificulta la difusión de iones a través de la superficie de los TNRs además de la transferencia de cargas en la interfaz entre las NRs y los CNTs. Aun así, las celdas solares con NRs presentan un menor desempeño que la referencia de NPs, posiblemente por la mayor cantidad de recombinaciones de electrones que presentan.

En siguientes investigaciones es posible investigar el efecto de una capa adicional de NPs en un fotoánodo con pretratamiento de TiCl_4 y FCNTs. Adicionalmente se puede incorporar un sistema de agitación dentro del autoclave para evaluar el crecimiento de las NRs por método hidrotermal con el flujo de la solución precursora. Es necesario realizar la medición de los cristales

individuales de las NRs de TiO_2 Igualmente, es necesario desarrollar un método para mejorar la adherencia del PS1 a la superficie de las NRs e incluso probar otros métodos de incorporación de FCNTs a la matriz de TiO_2 .

6. Bibliografía

- Agrawal, A., Siddiqui, S. A., Soni, A., & Sharma, G. D. (2022). Advancements, frontiers and analysis of metal oxide semiconductor, dye, electrolyte and counter electrode of dye sensitized solar cell. *Solar Energy*, 233, 378-407. 10.1016/j.solener.2022.01.027
- Akhtar, P., & Lambrev, P. H. (2020a). On the spectral properties and excitation dynamics of long-wavelength chlorophylls in higher-plant photosystem I. *Biochimica Et Biophysica Acta. Bioenergetics*, 1861(11), 148274. 10.1016/j.bbabi.2020.148274
- Akhtar, P., & Lambrev, P. H. (2020b). On the spectral properties and excitation dynamics of long-wavelength chlorophylls in higher-plant photosystem I. *Biochimica Et Biophysica Acta. Bioenergetics*, 1861(11), 148274. 10.1016/j.bbabi.2020.148274
- Alharthi, S., & El Rassi, Z. (2019). CE with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Part I. Functionalized and SDS coated MWCNTs as pseudo-stationary phases in nanoparticle EKC – Studies on retention energetics. *Talanta (Oxford)*, 192, 534-544. 10.1016/j.talanta.2018.09.045
- Anjidani, M., Milani Moghaddam, H., & Ojani, R. (2017). Binder-free MWCNT/TiO₂ multilayer nanocomposite as an efficient thin interfacial layer for photoanode of dye sensitized solar cell. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 20-28. 10.1016/j.mssp.2017.05.036
- Arkan, F., & Izadyar, M. (2018). Recent theoretical progress in the organic/metal-organic sensitizers as the free dyes, dye/TiO₂ and dye/electrolyte systems; Structural modifications and solvent effects on their performance. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 94, 609-655. 10.1016/j.rser.2018.06.054
- Askari, M. B., Banizi, Z. T., Soltani, S., & Seifi, M. (2018). Comparison of optical properties and photocatalytic behavior of TiO₂/MWCNT, CdS/MWCNT and TiO₂/CdS/MWCNT nanocomposites. *Optik (Stuttgart)*, 157, 230-239. 10.1016/j.ijleo.2017.11.080
- Askari, M. B., Tavakoli Banizi, Z., Seifi, M., Bagheri Dehaghi, S., & Veisi, P. (2017). Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite. *Optik (Stuttgart)*, 149, 447-454. 10.1016/j.ijleo.2017.09.078

- Babar, F., Mehmood, U., Asghar, H., Mehdi, M. H., Khan, A. U. H., Khalid, H., Huda, N. u., & Fatima, Z. (2020). Nanostructured photoanode materials and their deposition methods for efficient and economical third generation dye-sensitized solar cells: A comprehensive review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, *129*, 109919. 10.1016/j.rser.2020.109919
- Chinonso, U., Ibukun, O., & Kyung Jeong, H. (2020). Air plasma treated TiO₂/MWCNT composite for enhanced photocatalytic activity. *Chemical Physics Letters*, *757*, 137850. 10.1016/j.cplett.2020.137850
- Cornelio, J. A. C., Blanco, E. E., Romero, J. L., Rudas, J. S., Guerrero, G. S., Toro, A., & Hoyos-Palacio, L. M. (2022). Development of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT's) functionalized with molybdenum disulfide (MoS₂) by separate methodology. *Diamond and Related Materials*, *122*, 108814. 10.1016/j.diamond.2021.108814
- Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P., & Santosh, M. S. (2021). Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review. *Journal of Power Sources*, *493*, 229698. 10.1016/j.jpowsour.2021.229698
- 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
- Gupta, P., & Rathore, V. (2021). Study of TiO₂ material: A photocatalyst for contrary pollutants. *Materials Today : Proceedings*, *42*, 1345-1352. 10.1016/j.matpr.2020.12.1198
- Gupta, T., Samriti, Cho, J., & Prakash, J. (2021). 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
- Haryński, Ł., Olejnik, A., Grochowska, K., & Siuzdak, K. (2022). A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. *Optical Materials*, *127*, 112205. 10.1016/j.optmat.2022.112205
- Inamuddin Ahamed, Mohd Imran Boddula, Rajender Rezakazemi, Mashallah. (2021). *Fundamentals of Solar Cell Design - 7.3 Working Principle of DSSC*. John Wiley & Sons. Retrieved from

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012XEOG1/fundamentals-solar-cell/working-principle-dssc>

- Iraj, M., Nayeri, F., 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
- Jeng, M., Wung, Y., Chang, L., & Chow, L. (2013). Dye-Sensitized Solar Cells with Anatase TiO₂ Nanorods Prepared by Hydrothermal Method. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1. 10.1155/2013/280253
- Karim, N. A., Mehmood, U., Zahid, H. F., & Asif, T. (2019). Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Solar Energy*, 185, 165-188. 10.1016/j.solener.2019.04.057
- Katal, R., Masudy-Panah, S., Tanhaei, M., Farahani, M. H. D. A., & 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
- Kaushik, P., Eliáš, M., Prášek, J., Michalička, J., & Zajíčková, L. (2021). Manipulating MWCNT/TiO₂ heterostructure morphology at nanoscale and its implications to NO₂ sensing properties. *Materials Chemistry and Physics*, 271, 124901. 10.1016/j.matchemphys.2021.124901
- Keerthi, M., Kumar Panda, A., Wang, Y., Liu, X., He, J., & Chung, R. (2022). Titanium nanoparticle anchored functionalized MWCNTs for electrochemical detection of ractopamine in porcine samples with ultrahigh sensitivity. *Food Chemistry*, 378, 132083. 10.1016/j.foodchem.2022.132083
- Killedar, S. T., Ahir, N. A., Morankar, P. J., Tiwari, A. P., Patil, P. B., Dongale, T. D., & Kim, D. (2020). Organic dye-sensitized f-MWCNTs-TiO₂ composite for optically controlled resistive switching memory applications. *Optical Materials*, 109, 110333. 10.1016/j.optmat.2020.110333

- Lal, M. S., Badam, R., Matsumi, N., & Ramaprabhu, S. (2021). Hydrothermal synthesis of single-walled carbon nanotubes/TiO₂ for quasi-solid-state composite-type symmetric hybrid supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, *40*, 102794. 10.1016/j.est.2021.102794
- Mamaghani, A. H., Haghghat, F., & Lee, C. (2019). Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere (Oxford)*, *219*, 804-825. 10.1016/j.chemosphere.2018.12.029
- Mazari, S. A., Ali, E., Abro, R., Khan, F. S. A., Ahmed, I., Ahmed, M., Nizamuddin, S., Siddiqui, T. H., Hossain, N., Mubarak, N. M., & Shah, A. (2021). Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(2), 105028. 10.1016/j.jece.2021.105028
- Mozaffari, S., Nateghi, M. R., & Zarandi, M. B. (2017). An overview of the Challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, *71*, 675-686. 10.1016/j.rser.2016.12.096
- Mubarak, N. M., Wong, J. R., Tan, K. W., Sahu, J. N., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Ganesan, P. (2014). Immobilization of cellulase enzyme on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic*, *107*, 124-131. 10.1016/j.molcatb.2014.06.002
- Mullani, N., Ali, I., Dongale, T. D., Kim, G. H., Choi, B. J., Basit, M. A., & Park, T. J. (2020). Improved resistive switching behavior of multiwalled carbon nanotube/TiO₂ nanorods composite film by increased oxygen vacancy reservoir. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *108*, 104907. 10.1016/j.mssp.2019.104907
- Musazade, E., Voloshin, R., Brady, N., Mondal, J., Atashova, S., Zharmukhamedov, S. K., Huseynova, I., Ramakrishna, S., Najafpour, M. M., Shen, J., Bruce, B. D., & Allakhverdiev, S. I. (2018). Biohybrid solar cells: Fundamentals, progress, and challenges. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C, Photochemistry Reviews*, *35*, 134-156. 10.1016/j.jphotochemrev.2018.04.001

- Mutashar, I. S., & Al-bahrani, M. R. (2021). Enhancing of dye-sensitized solar cells efficiency using graphene - MWCNT nanocomposite as photoanode. *Materials Today : Proceedings*, 10.1016/j.matpr.2021.07.009
- Naffati, N., Sampaio, M. J., Da Silva, E. S., Nsib, M. F., Arfaoui, Y., Houas, A., Faria, J. L., & Silva, C. G. (2020). Carbon-nanotube/TiO₂ materials synthesized by a one-pot oxidation/hydrothermal route for the photocatalytic production of hydrogen from biomass derivatives. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 115, 105098. 10.1016/j.mssp.2020.105098
- Natarajan, T. S., Lee, J. Y., Bajaj, H. C., Jo, W., & Tayade, R. J. (2017a). Synthesis of multiwall carbon nanotubes/TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic decomposition efficiency. *Catalysis Today*, 282, 13-23. 10.1016/j.cattod.2016.03.018
- Natarajan, T. S., Lee, J. Y., Bajaj, H. C., Jo, W., & Tayade, R. J. (2017b). Synthesis of multiwall carbon nanotubes/TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic decomposition efficiency. *Catalysis Today*, 282, 13-23. 10.1016/j.cattod.2016.03.018
- Nath, N. C. D., Lee, H. J., Choi, W., & Lee, J. (2013). Electrochemical approach to enhance the open-circuit voltage (V_{oc}) of dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Electrochimica Acta*, 109, 39-45. 10.1016/j.electacta.2013.07.057
- Nath, N. C. D., & Lee, J. (2019). Binary redox electrolytes used in dye-sensitized solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Seoul, Korea)*, 78, 53-65. 10.1016/j.jiec.2019.05.018
- Nguyen, K., & Bruce, B. D. (2014). Growing green electricity: Progress and strategies for use of Photosystem I for sustainable photovoltaic energy conversion. *Biochimica Et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1837(9), 1553-1566. 10.1016/j.bbabi.2013.12.013
- 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, Thien-Phap. (2021). *Organic Electronics 1 - Materials and Physical Processes - 1.2.3 Fermi Level*. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012XK813/organic-electronics-1/fermi-level>

- Noh, Norlaili Mohd Hashim, Nur Zatil 'Ismah. (2021). *Electronic Devices and Circuits - Title Page*. Penerbit Universiti Sains Malaysia. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0130F801/electronic-devices-circuits/title-page>
- Oke, J. A., Idisi, D. O., Moloi, S. J., Ray, S. C., Chen, K. H., Ghosh, A., Shelke, A., & Pong, W. F. (2020). Structural, electronic, and electrical behaviour of MWCNTs: TiO₂ (:SiO₂) nanocomposites. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 245, 147002. 10.1016/j.elspec.2020.147002
- Oke, J. A., Idisi, D. O., Sarma, S., Moloi, S. J., Ray, S. C., Chen, K. H., Ghosh, A., Shelke, A., Hsieh, S. -, & Pong, W. F. (2019). Tuning of electronic and electrical behaviour of MWCNTs-TiO₂ nanocomposites. *Diamond and Related Materials*, 100, 107570. 10.1016/j.diamond.2019.107570
- Omar, A., Ali, M. S., & Abd Rahim, N. (2020). Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review. *Solar Energy*, 207, 1088-1121. 10.1016/j.solener.2020.07.028
- Orona-Navar, A., Aguilar-Hernández, I., Nigam, K. D. P., Cerdán-Pasarán, A., & Ornelas-Soto, N. (2021). Alternative sources of natural pigments for dye-sensitized solar cells: Algae, cyanobacteria, bacteria, archaea and fungi. *Journal of Biotechnology*, 332, 29-53. 10.1016/j.jbiotec.2021.03.013
- Padmanabhan, N. T., Thomas, N., Louis, J., Mathew, D. T., Ganguly, P., John, H., & Pillai, S. C. (2021). Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere (Oxford)*, 271, 129506. 10.1016/j.chemosphere.2020.129506
- 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
- R, R. K., Samykano, M., Pandey, A. K., Kadirgama, K., & Tyagi, V. V. (2022). A comparative study on thermophysical properties of functionalized and non-functionalized Multi-Walled Carbon Nano

Tubes (MWCNTs) enhanced salt hydrate phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 240, 111697. 10.1016/j.solmat.2022.111697

Rajabi, M., Shogh, S., & Iraji zad, A. (2015). Defect study of TiO₂ nanorods grown by a hydrothermal method through photoluminescence spectroscopy. *Journal of Luminescence*, 157, 235-242. 10.1016/j.jlumin.2014.08.035

Rosado, G., Valenzuela-Muñiz, A. M., Miki-Yoshida, M., & Gómez, Y. V. (2020). Facile method to obtain anatase and anatase-brookite nanoparticles (TiO₂) with MWCNT towards reducing the bandgap. *Diamond and Related Materials*, 109, 108015. 10.1016/j.diamond.2020.108015

Rosales, M., Zoltan, T., Yadarola, C., Mosquera, E., Gracia, F., & García, A. (2019). The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Liquids*, 281, 59-69. 10.1016/j.molliq.2019.02.070

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

Saygili, Y., Stojanovic, M., Flores-Díaz, N., Zakeeruddin, S. M., Vlachopoulos, N., Grätzel, M., & Hagfeldt, A. (2019). Metal Coordination Complexes as Redox Mediators in Regenerative Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganics*, 7(3), 30. 10.3390/inorganics7030030

How to calculate band gap energy from UV-Vis absorption using Origin. SAYPhysics (Director). (2021).[Video/DVD] <https://www.youtube.com/watch?v=LLESVSsZmlg>

Sharma, H. K., Sharma, S. K., Vemula, K., Koirala, A. R., Yadav, H. M., & Singh, B. P. (2021). CNT facilitated interfacial charge transfer of TiO₂ nanocomposite for controlling the electron-hole recombination. *Solid State Sciences*, 112, 106492. 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106492

Shin, H., Jeon, S. S., & Im, S. S. (2011). CNT/PEDOT core/shell nanostructures as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Synthetic Metals*, 161(13), 1284-1288. 10.1016/j.synthmet.2011.04.024

- Teodor, A. H., & Bruce, B. D. (2020). Putting Photosystem I to Work: Truly Green Energy. *Trends in Biotechnology (Regular Ed.)*, 38(12), 1329-1342. 10.1016/j.tibtech.2020.04.004
- 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
- Tros, M., Bersanini, L., Shen, G., Ho, M., van Stokkum, I. H. M., Bryant, D. A., & Croce, R. (2020a). Harvesting far-red light: Functional integration of chlorophyll f into Photosystem I complexes of *Synechococcus* sp. PCC 7002. *Biochimica Et Biophysica Acta. Bioenergetics*, 1861(8), 148206. 10.1016/j.bbabi.2020.148206
- Tros, M., Bersanini, L., Shen, G., Ho, M., van Stokkum, I. H. M., Bryant, D. A., & Croce, R. (2020b). Harvesting far-red light: Functional integration of chlorophyll f into Photosystem I complexes of *Synechococcus* sp. PCC 7002. *Biochimica Et Biophysica Acta. Bioenergetics*, 1861(8), 148206. 10.1016/j.bbabi.2020.148206
- Vajedi, F., & Dehghani, H. (2019). The characterization of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites and their performance in electrochemical determination for removing heavy metals ions of cadmium(II), lead(II) and copper(II). *Materials Science & Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology*, 243, 189-198. 10.1016/j.mseb.2019.04.009
- Villarreal, C. C., Sandoval, J. I., Ramnani, P., Terse-Thakoor, T., Vi, D., & Mulchandani, A. (2022a). Graphene compared to fluorine-doped tin oxide as transparent conductor in ZnO dye-sensitized solar cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107551. 10.1016/j.jece.2022.107551
- Villarreal, C. C., Sandoval, J. I., Ramnani, P., Terse-Thakoor, T., Vi, D., & Mulchandani, A. (2022b). Graphene compared to fluorine-doped tin oxide as transparent conductor in ZnO dye-sensitized solar cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107551. 10.1016/j.jece.2022.107551

- Wang, J., Chen, C., Ren, Z., & Wang, Z. (2014). Seed-assisted hydrothermal synthesis of aligned single-crystalline anatase nanorods on FTO: synthesis and application. *Semiconductor Science and Technology*, 29(5), 55006. 10.1088/0268-1242/29/5/055006
- Wang, J., Nie, X., Wang, W., Zhao, Z., Li, L., & Zhang, Z. (2021). Single-layer graphene-TiO₂ nanotubes array heterojunction as photoanode to enhance the photoelectric of DSSCs. *Optik (Stuttgart)*, 242, 167245. 10.1016/j.ijleo.2021.167245
- Yousif, Q. A., Mahdi, K. M., & Alshamsi, H. A. (2020). TiO₂/graphene and MWCNT/PEDOT:PSS nanocomposite-based dye-sensitized solar cell: Design, fabrication, characterization, and investigation. *Optik (Stuttgart)*, 219, 165294. 10.1016/j.ijleo.2020.165294
- Yu, X., Lin, D., Li, P., & Su, Z. (2017). Recent advances in the synthesis and energy applications of TiO₂-graphene nanohybrids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172, 252-269. 10.1016/j.solmat.2017.07.045
- Zikalala, S. A., Selvaraj, R., Al Marzouqi, F., Kuvarega, A. T., Mamba, B. B., Mhlanga, S. D., & Nxumalo, E. N. (2020). Tailoring TiO₂ through N doping and incorporation of amorphous carbon nanotubes via a microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104082. 10.1016/j.jece.2020.104082