

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería
Unidad Tijuana



**ESTUDIO DE NANOFIBRAS DE POLI CAPROLACTONA
(PCL)/COMPLEJO DE Ru (II) PARA SU USO EN EL CONTRA
ELECTRODO DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR
TINTE (DSSCs)**

Tesis que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Laura Soto Muñoz

Director de tesis:

Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez

Co-Director de tesis:

Dra. Ana Leticia Iglesias

Tijuana, B. C. Agosto, 2020

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

FOLIO No. 298

Tijuana, B. C., a 4 de Septiembre del 2020

C. Laura Soto Muñoz
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

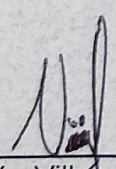
Es propuesto, por los C.C. Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez

Dra. Ana Leticia Iglesias

Quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema Estudio de Nanofibras de Poli Caprolactona (PCL)/Complejo de Ru (II) para
su Uso en el Contra Electrodo de Celdas Solares Sensibilizadas por Tinte
(DSSCs).

El cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

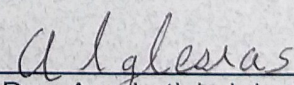
- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- MARCO TEÓRICO
- III.- OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN
- IV.- HIPÓTESIS
- V.- MÉTODO EXPERIMENTAL
- VI.- RESULTADOS Y DISCUSIONES
- VII.- COCLUSIONES
- VIII.- ABREVIACIONES
- IX.- BIBLIOGRAFÍA

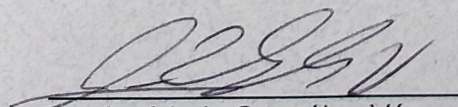

Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez
Director de Tesis

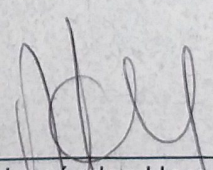
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE
INVESTIGACIÓN Y POSGRADO


Dra. Ana Leticia Iglesias
Co- Directora de Tesis


Dr. José Luis González Vázquez
Director


Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Directora

DEDICATORIA

A mi madre, que siempre ha sido una mujer trabajadora y luchadora, siempre procurando el bienestar de toda su familia, siendo un ejemplo de dedicación, bondad y honradez.

A mi padre, que siempre tendré en mi corazón y recuerdos, teniendo presente siempre los mejores momentos en que vivimos juntos.

A Jesse, por apoyarme por tantos años en cada aspecto de mi vida y por acompañarme en esta aventura llamada vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de Baja California, por ser mi segunda casa y ayudarme a formarme profesionalmente, y hacerme sentir orgullosa de ser parte de esta gran institución que contribuye al desarrollo de esta entidad.

A mi director de tesis, Dr. Luis J. Villarreal Gómez, por ser una guía en esta etapa de mi vida profesional, gracias por su dedicación y por apoyarme en la finalización de este proyecto.

A mi codirectora de tesis, Dra. Ana Iglesias, por sus enseñanzas en este periodo de maestría, además de sus contribuciones en el suministro de equipo y material para la realización de este trabajo.

Al Dr. Eduardo López Maldonado por todo el aprendizaje que obtuve en sus clases, además de apoyarme en la caracterización realizada en el proyecto.

A la Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán, por su amabilidad y haberme permitido hacer uso de equipos de laboratorio y suministros necesarios en la caracterización de muestras.

Al Dr. Juan Cruz Reyes, porque con sus cátedras obtuve gran aprendizaje en el campo de los materiales.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico a través de mi Número de CVU: 896503 y tener la oportunidad de realizar mi maestría. Es una institución pública confiable y con sentido de responsabilidad hacia los ciudadanos que queremos superarnos profesional y académicamente, así como contribuir a al desarrollo tecnológico de este País.

ÍNDICE

ESTUDIO DE NANOFIBRAS DE POLI CAPROLACTONA (PCL)/COMPLEJO DE Ru (II) PARA SU USO EN EL CONTRA ELECTRODO DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR TINTE (DSSCs)

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTOS	2
ÍNDICE.....	3
ÍNDICE DE TABLAS	6
ÍNDICE DE FIGURAS	6
RESUMEN	8

I. INTRODUCCIÓN 9

1.1 Antecedentes generales.....	9
1.1.1 Energía solar	9
1.1.2 Fundamentos de las celdas solares.	11
1.1.2.1. Efecto fotovoltaico	11
1.1.3 Tipos de Celdas solares	12
1.1.3.1. Primera generación	12
1.1.3.2. Segunda generación.....	12
1.1.3.3. Tercera y cuarta generación.....	12
1.1.4 Factor de potencia.....	13
1.1.4.1. Límite de Shockley-Queisser	13
1.2 Planteamiento del problema.....	14

II. MARCO TEÓRICO..... 15

2.1 Celdas solares sensibilizadas por tinte.....	15
2.1.1 Antecedentes históricos de las DSSC	16
2.1.2 Estructura de una DSSC	16
2.1.2.1. Foto-ánodo.....	17
2.1.2.2. Capa de tinte sensibilizador.....	18
2.1.2.3. Electrolito	18
2.1.2.4. Contraelectrodo	19
2.1.3 Principio de funcionamiento de una DSSC	20

2.1.4 Clasificación	22
2.1.4.1. <i>Colorantes de complejos metálicos</i>	22
2.1.4.2. <i>Colorantes orgánicos libres de metal</i>	24
2.1.4.3. <i>Colorantes naturales</i>	24
2.1.5 Aplicaciones	24
2.2 Electrohilado: Como método de fabricación de DSSC	25
2.2.1 Foto-ánodo	25
2.2.2 Contraelectrodo.....	26
2.2.3 Electrolito	26
2.3. Técnica de electrohilado	26
2.3.1. Parámetros y condiciones de electrohilado.....	28
2.3.2. Solución polimérica utilizada para producir el efecto fotovoltaico	28
2.3.3. Características de la morfología de la fibra	28
2.4 Electrohilado aplicado a DSSC.....	29
2.4.1. Foto ánodos.....	29
2.4.2. Contraelectrodo.....	35
2.4.3. Electrolito	41
III. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN	48
3.1. Objetivo General.....	48
3.2. Objetivos específicos	48
IV. HIPÓTESIS	48
V. MÉTODO EXPERIMENTAL	49
5.1 Materiales.....	49
5.2. Síntesis del complejo [RuCl (<i>p</i> -cimenol) (fna)] Cl.....	49
5.3 Síntesis de las nanofibras electrohiladas.....	50
5.4. Técnicas de caracterización	51
5.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	51
5.4.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	51
5.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).....	52
5.4.4 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	52
5.4.5 Voltamperometría cíclica (CV)	52

VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	53
6.1 Síntesis y caracterización del complejo de Ru-1	53
6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	53
3.2.1. Espectroscopia UV-Vis	55
3.2.2. Espectro de IR.....	56
6.1. Electrohilado de PCL	56
6.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	58
6.2.1. Fibras de PCLc	58
6.2.2. Fibras de PCL/ Ru-1 0.1%.....	61
6.2.4. Fibras de poli (caprolactona)/ Ru-1 1.0%.....	65
6.3. Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR).....	68
6.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)	71
6.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	72
6.6. Voltamperometría cíclica.....	73
6.7. Interacción del complejo de Ru-1 con las fibras de PCL	75
 VII. CONCLUSIÓN	 76
VIII. ABREVIACIONES	78
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	80
ANEXOS	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Energía liberada en cada etapa del proceso nuclear del Sol.....	10
Tabla 2. Comparación de características de nanofibras electrohiladas para fotoánodos.....	34
Tabla 3. Comparación de características de nanofibras electrohiladas para contraelectrodos.	40
Tabla 4. Comparación de las características de nanofibras electrohiladas para electrolitos.	45
Tabla 5. Diámetro promedio de las fibras y porcentaje de porosidad.	68
Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de una cadena protón-protón	10
Figura 2. Límite de Shockley-Queisser	14
Figura 3. Diagrama esquemático de los componentes de una DSSC	17
Figura 4. Niveles de energía en el funcionamiento de un DSSC.	21
Figura 5. Estructuras de tintes de rutenio (II), N3, N719 y tinte negro	23
Figura 6. Montaje de dispositivo de electrohilado	27
Figura 7. Fotoánodo con nanofibras electrohiladas en DSSC.....	30
Figura 8. Contraelectrodo con nanofibras electrohiladas en DSSC.	37
Figura 9. Contraelectrodo con nanofibras electrohiladas en una DSSC.	42
Figura 10. Posición de nanofibras electrohiladas en DSSC	47
Figura 11. Solución polimérica del complejo de Ru (II).....	50
Figura 12. Complejo de Ru-1 dentro de la jeringa	51
Figura 13. Síntesis y caracterización del complejo de Ru-1	53
Figura 14. ^1H NMR de compuesto Ru-1 y ligando libre.....	54
Figura 15. ^1H NMR de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$	54
Figura 16. ^{13}C RMN de Ru-1	55
Figura 17. Comparación del espectro de UV-Vis para el complejo Ru-1, con ligando libre	56
Figura 18. Micrografías SEM de nanofibras de PCL control (500 x).....	59
Figura 19. Micrografías SEM de nanofibras de PCL control (1500 x).....	60
Figura 20. Histograma de PCLc. Distribución de diámetros de fibras.....	61
Figura 21. Fibras de PCL/Ru-1 0.1% (500 x).	62
Figura 22. Fibras de PCL/ Ru-1 0.1% (1500 x).	63
Figura 23. Fibras de PCL/ Ru-1 0.1% (4000 x).	63
Figura 24. Histograma de PCL/ Ru-1 0.1%. Distribución de diámetros de fibras.	64

Figura 25. Fibras de PCL/ Ru-1 1.0% (500 x).....	65
Figura 26. Fibras de PCL/ Ru-1 1.0% (1500 x)	66
Figura 27. Fibras de PCL/ Ru-1 1.0% (4000 x).....	66
Figura 28. Histograma de PCL/ Ru-1 1.0%. Distribución de diámetros de fibras.....	67
Figura 29. Estructura química de poli (caprolactona) y complejo Ru-1.	69
Figura 30. Espectrogramas de FTIR obtenidos para cada muestra.	70
Figura 31. Curvas TGA obtenidas.	72
Figura 32. Curvas DSC obtenidas.....	73
Figura 33. Voltamperograma cíclico de las nanofibras de Ru-1.....	74
Figura 34. Posible interacción entre el polímero de PLC y el complejo de Ru(II).	75

RESUMEN

Las celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC) son cada vez más atractivas como una fuente alterna de energía por su bajo costo. Debido a esto, investigadores han incrementado esfuerzos en la última década para aumentar su eficiencia de conversión de energía, mediante la implementación de nuevos materiales en cada uno de los componentes de la DSSC. El contraelectrodo (CE) tiene un papel importante en las células solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) al momento de aumentar su eficiencia. En este trabajo se sintetizan nanofibras con complejo de Rutenio (II) y -1,10-Fenantrolina como contraelectrodo para las DSSC. Estas nanofibras fueron fabricadas a través de la técnica de electrohilado. Posteriormente fueron caracterizadas mediante la técnica de Microscopia electrónica de barrido (SEM), Calorimetría de barrido diferencial (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA) y Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Palabras clave: Celdas solares sensibilizadas por tinte; Electrohilado; Contra electrodo; Complejos de Rutenio.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Energía solar

El Sol provee al planeta de un recurso energético abundante e inagotable. Los científicos catalogan el potencial energético del Sol como la fuente más importante de energía del mundo, la cual es capaz de satisfacer las demandas energéticas del mundo de una manera limpia y renovable, contribuyendo al mismo tiempo al desarrollo económico de la sociedad (Husain, Hasan, Shafie, Hamidon, & Pandey, 2018; Kabir, Kumar, Kumar, Adelodun, & Kim, 2018; McCauley & McCauley, 2018).

La energía del Sol proviene de la fusión nuclear de los elementos que contiene, principalmente hidrógeno y helio, los cuales representan el 70.6 % y el 27.4 %, respectivamente de su masa total (Chwieduk, 2014; “In Depth | Sun – NASA Solar System Exploration,” n.d.). Los núcleos de hidrógeno o protones pasan por una serie de reacciones para convertirse finalmente en helio-4 (partículas alfa $^4\alpha$). En estas reacciones elementos ligeros pasan a ser elementos más pesados, en la cual se producen la mayor cantidad de energía. Esta producción de energía se comprende al comparar la masa total que reacciono en la fusión con la masa total al final del proceso, donde se observa que la masa perdida se transforma en energía de acuerdo a $E=mc^2$. (Briggs, Carlisle, Poppe, & Laboratory, 1993; Chwieduk, 2014; Siegel, n.d.)

Al proceso que consiste en una reacción en cadena para la transformación de helio-4 se le llama cadena protón-protón, consta de las siguientes etapas (Figura 1) (Briggs et al., 1993; Siegel, n.d.):

1. Dos protones o núcleos de hidrógenos colisionan emitiendo un positrón, neutrino y formando un núcleo de deuterio (^2H).
2. El núcleo de deuterio se fusiona con un protón formando un núcleo ligero de helio-3 (^3He) y emitiendo un fotón de rayos gamma (γ).
3. Dos núcleos de ^3He se fusionan para formar un nucleó de helio-4 (^4H) y liberar dos protones.
4. Núcleos de ^3He también pueden fusionarse con un helio-4 creado en la etapa 3, produciendo berilio-7

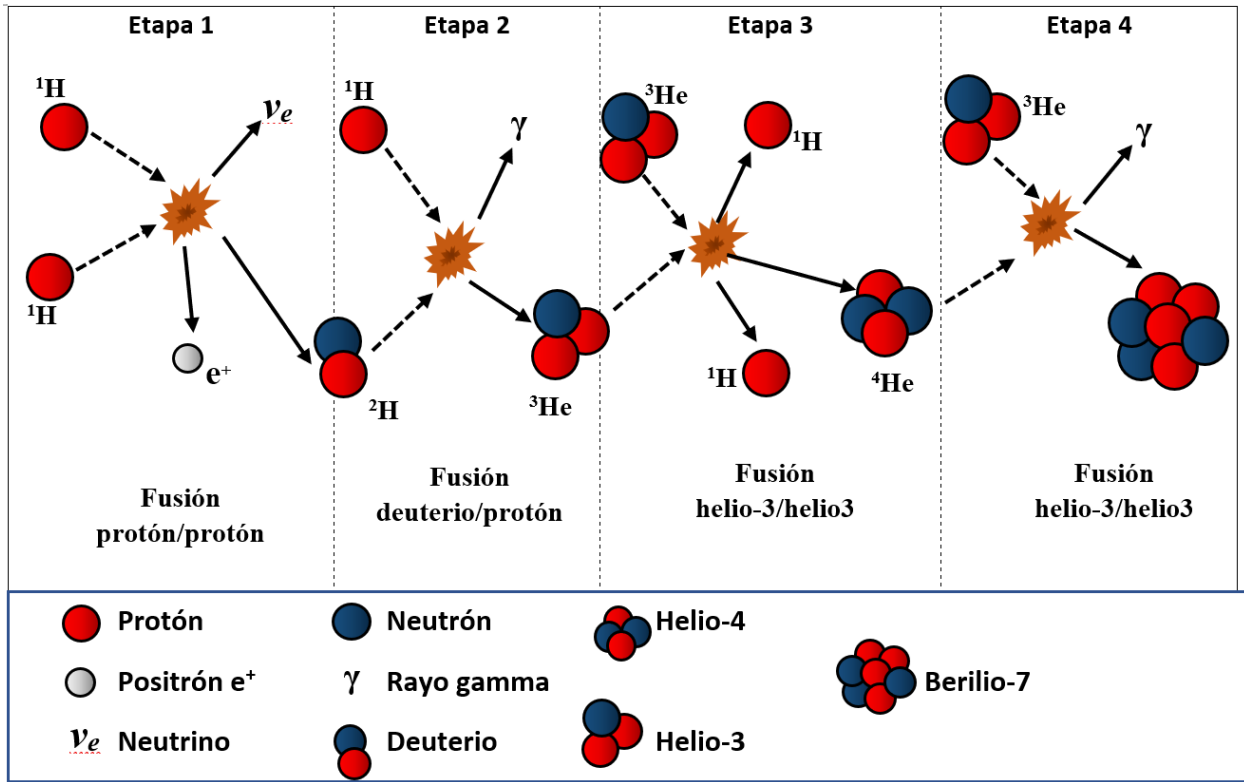


Figura 1. Diagrama esquemático de una cadena protón-protón (Briggs et al., 1993; Siegel, n.d.).

La energía liberada en cada etapa del proceso se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Energía liberada en cada etapa del proceso nuclear del Sol.

Etapa	Energía liberada	Porcentaje del total de energía del Sol	Porcentaje del total de números de reacciones en el Sol
1	1.44 MeV	10.4 %	40%
2	5.49 MeV	39.5%	40%
3	12.86 MeV	39.3%	17%
3	19.99 MeV	10.8%	3%

Si se toma en cuenta que cada segundo el Sol pierde aproximadamente 4,3 millones de toneladas de masa, se puede calcular a través de la ecuación $E=mc^2$ que el Sol libera hacia el espacio un estimado de $3.845 \times 10^{26}W$, solo una fracción de esta energía llega a la atmosfera terrestre (Chwieduk, 2014).

Se calcula que la energía solar que recibe la tierra en la superficie de la atmosfera es de 1366 kW/m^2 , esta cantidad es constante y sobre una superficie perpendicular a los rayos solares. Sin embargo, solamente el 50% de esta energía llega a la tierra y los océanos, ya que 20% del total es absorbido por la estratosfera y la tropósfera, el 30% es reflejado por la superficie y otras capas de la atmosfera. La energía captada puede explotarse y aprovecharse en tres principales formas: energía eléctrica, energía térmica, y celdas de combustible. Siendo la conversión a energía eléctrica la de mayor interés para el desarrollo y aplicación de tecnologías solares (Husain et al., 2018; Lewis S. Nathan, 2016; McCauley & McCauley, 2018).

1.1.2 Fundamentos de las celdas solares.

Las celdas solares fotovoltaicas utilizan un material semiconductor (principalmente silicio) para transformar la luz solar en electricidad. Donde los fotones de luz activan los electrones y los desplaza desde un estado bajo de energía a un estado de energía más alto, esta acción creara a su vez agujeros y electrones libres, generando electricidad. Su capacidad de conversión de energía comprende a la irradiación solar directa e indirecta (Guney, 2016; Husain et al., 2018; Kannan & Vakeesan, 2016).

1.1.2.1. Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es la obtención de un diferencial de potencial eléctrico en ciertos materiales debido a la incidencia de luz. Este efecto fue descubierto por primera vez por el físico francés Alexandre Edmond Becquerel en 1839, mientras observaba un voltaje creado por la incidencia de luz sobre uno de los electrodos en una solución electrolítica. Por su parte Albert Einstein explico el efecto fotovoltaico mediante el principio de paquetes de energía discretos, donde “se considera que el rayo de luz consiste en un número finito de cuantos de energía se localizan en puntos en el espacio, que se mueven sin dividirse, y que solo se puede producir y absorber como unidades completas” (Boxwell, 2010; Lasnier & Ang, 2013; Reinders, Verlinden, van Sark, & Freundlich, 2017).

Los materiales del tipo semiconductor causan un efecto fotovoltaico mediante un dopaje que crea una unión p-n obteniendo una diferencia de potencial. Cuando el material semiconductor es expuesto a la luz solar los fotones son absorbido, causando una excitación

en los electrones para después ser expulsados. Este flujo de electrones genera una corriente eléctrica que puede ser transferida a un circuito externo (Boxwell, 2010; Husain et al., 2018).

1.1.3 Tipos de Celdas solares

De acuerdo a su material y diseño, las celdas solares tienen tres principales clasificaciones: celdas de primera, segunda y tercera generación (Mingsukang, 2017).

1.1.3.1. Primera generación

Este tipo de celdas están fabricadas con silicio cristalino (monocristalino) con un diseño basado en obleas, son llamadas también como celdas convencionales o tradicionales. Son las más comunes en el mercado y de mayor eficiencia (24%) (Mingsukang, 2017; Yoshikawa et al., 2017).

1.1.3.2. Segunda generación

Las celdas de segunda generación utilizan silicio amorfo como material principal, se conocen comúnmente como celdas de película delgada. Son menos costosas en producir en comparación de las celdas de primera generación. Su eficiencia más baja se puede compensar utilizando un área de captación más grande (Mingsukang, 2017).

1.1.3.3. Tercera y cuarta generación

En esta categoría se incluyen algunos modelos de celdas de películas delgada, pero en su mayoría es una tecnología emergente que aún está en fase de investigación y desarrollo. Este tipo de celdas manejan materiales orgánicos, compuestos organometálicos y sustancias inorgánicas. En esta generación podemos encontrarnos con las celdas sensibilizadas por tinte. Tienen una baja eficiencia, pero un costo menor de producción. Actualmente se realizan gran cantidad de investigaciones para elevar su capacidad de conversión energética, compitiendo así con las celdas de primera y segunda generación (Faccio, Fernández-Werner, Pardo, & W. Mombu, 2011; Gong, Sumathy, Qiao, & Zhou, 2017; Mingsukang, 2017)

1.1.4 Factor de potencia

El material semiconductor con el que cuenta la celda es el factor principal que determina la eficiencia de conversión de energía. Existen algunas consideraciones a tomar en el momento de elegir nuestro material semiconductor, el diseño y tipo de fabricación son algunos ejemplos (Guney, 2016).

1.1.4.1. Límite de Shockley-Queisser

En 1961, Shockley y Queisser evaluaron la eficiencia de conversión de energía limitante en una celda solar. Dicha limitación la demostraron utilizando cálculos basados en el principio del equilibrio detallado, en otras palabras, un equilibrio termodinámico entre el sol y una celda solar. Este límite alcanza su valor máximo en 33.6% y depende principalmente del intervalo de banda del semiconductor (brecha de bandas o banda prohibida). Sin embargo, varios trabajos recientes se han enfocado en nuevas nanotecnologías para lograr exceder este límite (figura 2) (Li & Dagenais, 2015; Mann, Grote, Osgood, Alù, & Garnett, 2016; Tayebjee, McCamey, & Schmidt, 2015).

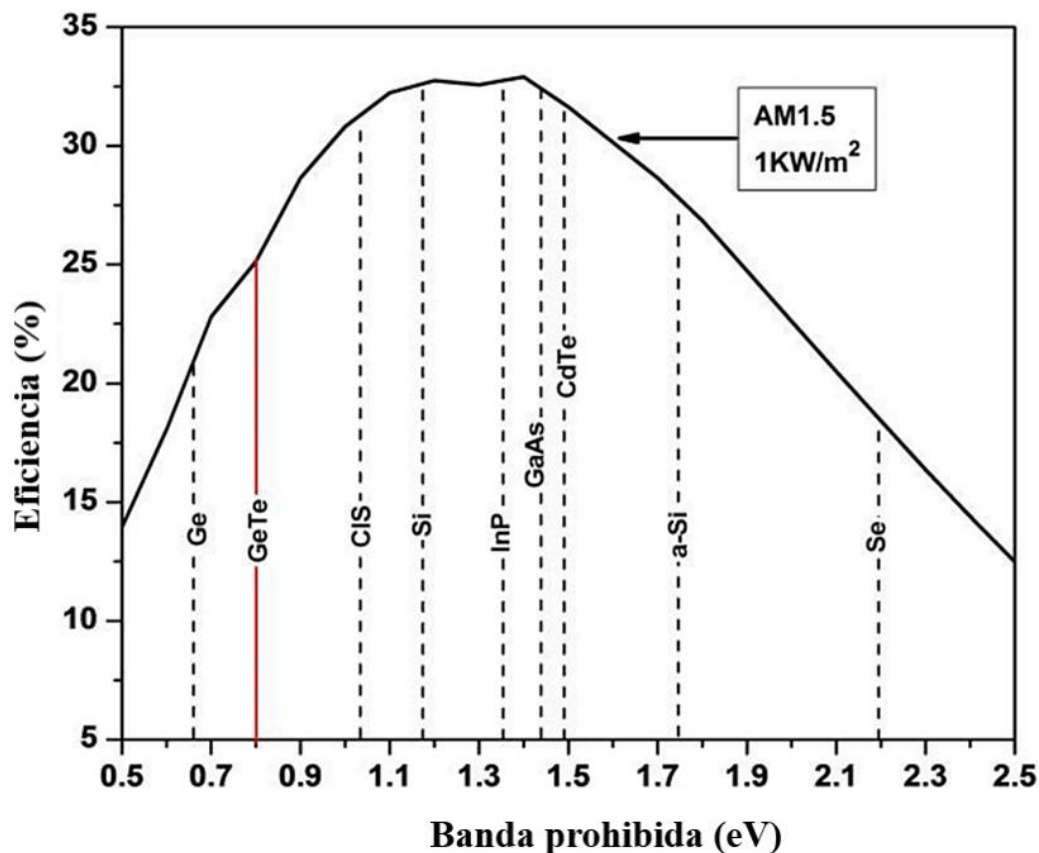


Figura 2. Límite de Shockley-Queisser donde se define la máxima eficiencia teórica de una celda solar, de acuerdo con la banda prohibida del material (Noman, Abden, & Islam, 2018).

1.2 Planteamiento del problema

Las celdas solares son los sistemas de energía de mayor crecimiento. Sin embargo, presentan baja eficiencia de conversión de energía. Esto es debido a la desigualdad de longitud de onda entre la banda estrecha de longitud de onda asociada con el intervalo de energía del semiconductor y la banda ancha de la curva de emisión del Sol. Las celdas de poli silicio tienen eficiencias relativamente altas, aunque su elevado costo llega a representar un obstáculo para su comercialización.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Celdas solares sensibilizadas por tinte

Las celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC), son celdas fotovoltaicas pertenecen a la tercera generación. Su principal característica es la similitud a las plantas en la captación de luz solar, su objetivo es simular una fotosíntesis artificial para absorber la energía solar para posteriormente transformarla en energía eléctrica (Mingsukang, 2017).

Durante los últimos 20 años, los avances en la generación de energía a través de las células solares han sido notables, no solo por la mayor eficiencia energética, sino también por las mejoras que se pueden ver en su diseño y fabricación (Mohammad Bagher, 2015). Actualmente, hay tres generaciones de células solares: a) las obleas de silicio comprendían la primera generación; b) las células solares de película delgada conforman la segunda generación, y finalmente, c) las células solares orgánicas abarcan la tercera generación de células solares (Zhang & Cao, 2011). Entre estas, las células solares de silicio tienen la mayor conversión de energía con eficiencias de hasta 26% (Yoshikawa et al., 2017). Las células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) que se incluyen en la tercera generación, tienen la mayor eficiencia de todos los demás tipos de células orgánicas, con una conversión de energía de hasta el 10% (Faccio et al., 2011). Además de su capacidad más efectiva para capturar radiación solar difusa, tienen un mejor rendimiento en entornos con poca luz, como ambientes interiores y en días nublados (Gong et al., 2017).

Una ventaja en el diseño de DSSC es el uso de materiales flexibles y más livianos, lo que en consecuencia aumenta el número de aplicaciones en las que se pueden usar los DSSC. Además, los DSSC tienen ciertas ventajas en comparación con las células solares de primera y segunda generación: un menor costo de fabricación junto con un bajo costo en el mercado de los componentes, hace que el costo de un DSSC sea del 10 al 20% del costo de fabricación de las células de silicio (Wan, Ramakrishna, & Liu, 2018). El aumento en la eficiencia de conversión de energía es un gran desafío a superar en la entrada al mercado de DSSC. Para lograr este objetivo, se han realizado modificaciones en los componentes del DSSC, así como en sus procesos de fabricación (Mozaffari, Nateghi, & Zarandi, 2017). La técnica de electrohilado es una opción para aumentar la eficiencia de los DSSC, ya que las nanofibras

resultantes aumentan el área de contacto, obteniendo una mayor absorción de energía solar (Shi et al., 2015). En este trabajo, se realiza un resumen de los componentes de DSSC, así como su funcionamiento. Se discute una breve revisión de la técnica de electrohilado y su uso en la fabricación de DSSC, presentando una comparación actualizada de los compuestos electrohilados y su eficiencia; y así proporcionar la base para el desarrollo en la fabricación y diseño de DSSC.

2.1.1 Antecedentes históricos de las DSSC

Las primeras células solares DSSC se remontan a 1972, cuando las células se prepararon utilizando clorofila como colorante sensibilizante y óxido de zinc como fotoánodo, sin embargo, la eficiencia era muy baja (2.4%) debido a su área superficial baja (Mingsukang, 2017; Yeoh & Chan, 2017). En 1991, Michael Grätzel y Brian O'Regan desarrollaron una célula solar usando una combinación de capas; una capa de óxido de titanio (IV) nanoestructurado (TiO_2) con un complejo de rutenio (II) como fotoánodo, y con este cambio en el proceso de fabricación se logró un aumento del 7% en la eficiencia del DSSC (Parisi, Maranghi, & Basosi, 2014).

2.1.2 Estructura de una DSSC

Las DSSC convencionales están compuestas por cuatro partes principales (figura 3) (Gong et al., 2017; Mingsukang, 2017; Mozaffari et al., 2017; Yeoh & Chan, 2017):

1. Foto-ánodo
2. Capa de colorante sensibilizador
3. Electrolito
4. Contraelectrodo

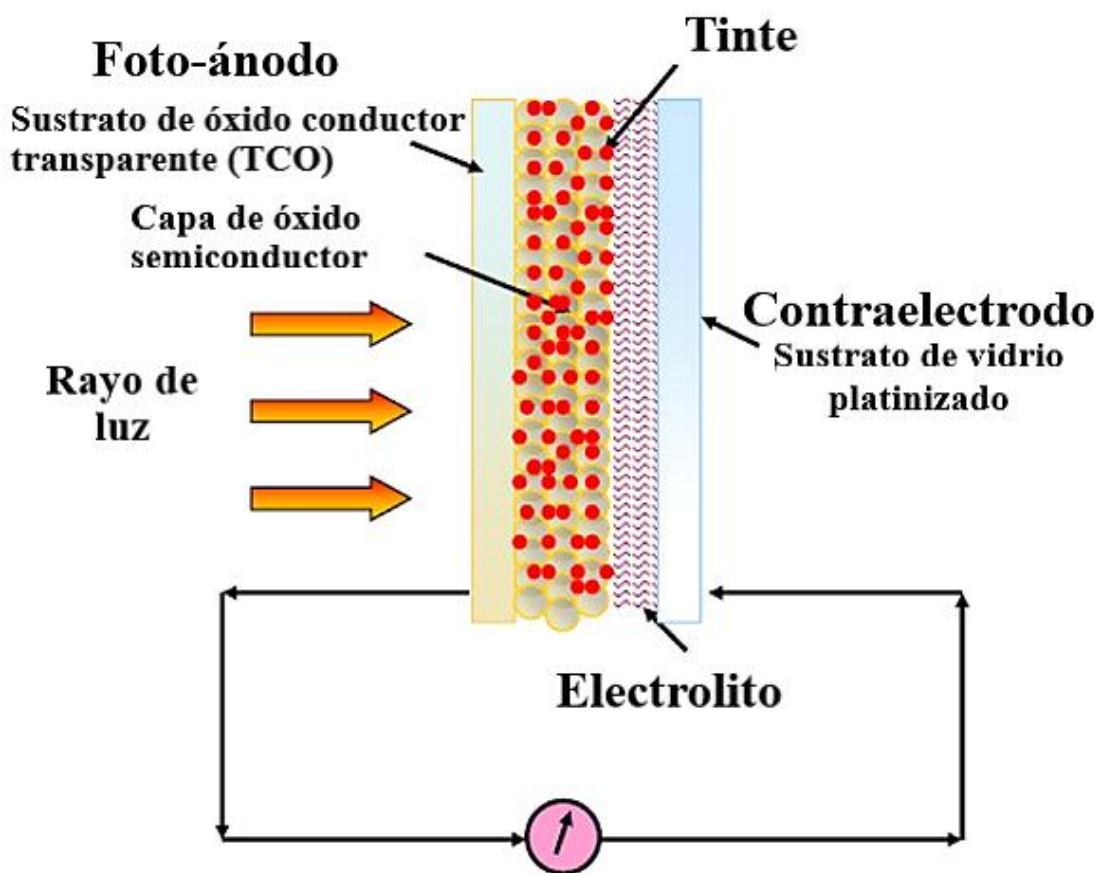


Figura 3. Diagrama esquemático de los componentes de una DSSC (Sengupta, Das, Mondal, & Mukherjee, 2016).

2.1.2.1. Foto-ánodo

Se compone de un semiconductor de óxido metálico depositado en la superficie de un sustrato de óxido conductor transparente (TCO). El TCO permite recolectar la corriente y trasladarla al semiconductor. Usualmente utilizado vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como TCO, esto debido a su excelente conductividad eléctrica, transparencia óptica y transmitancia aproximada de 75% (Mozaffari et al., 2017; Parisi et al., 2014; Yeoh & Chan, 2017). El compuesto de dióxido de Titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más utilizados en las deposiciones en el TCO de los foto-ánodos para las DSSC (Gong et al., 2017; Shi et al., 2015).

El fotoánodo consiste en un semiconductor de óxido metálico depositado en la superficie de un sustrato de óxido conductor transparente (TCO). El TCO permite la recolección y transferencia de electrones a un circuito externo. Por lo general, se usa un óxido de estaño dopado con fluoruro (FTO) como el TCO; esto se debe a su excelente conductividad eléctrica ($5.8 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), transparencia óptica y 75% de transmitancia aproximadamente (Sengupta et al., 2016; Suhaimi, Shahimin, Alahmed, Chyský, & Reshak, 2015; Yeoh & Chan, 2017). Compuesto de óxido de titanio (IV) (TiO_2) es el semiconductor más común utilizado en deposiciones en el TCO de fotoánodos para DSSC (Gong et al., 2017; Mingsukang, 2017; Parisi et al., 2014).

2.1.2.2. Capa de tinte sensibilizador

El tinte sensibilizador es un componente muy importante en la estructura de las DSSC ya que es el responsable de absorber la luz generar la corriente de electrones mediante la foto excitación, por lo que se encuentra fijado a la foto-ánodo. Para la selección de este tinte se deben tomar en cuenta ciertas características como (Mozaffari et al., 2017): debe tener buena absorbancia de luz para las longitudes por debajo de los 920 nm (Al-alwani & Ludin, 2016); gran estabilidad y adhesión para fijarse en la superficie del material conductor; niveles de energía adecuados, ya que se debe garantizar la introducción de los electrones del colorante sensibilizador hacia el óxido metálico, así como una reinyección de electrones desde el electrolito a la capa del tinte. Al ser un componente crucial en las DSSC se han realizado cuantiosas investigaciones para el compuesto más óptimo y mejorar su foto sensibilidad, se ha encontrado que los metales de transición son una alternativa óptima para lograr este objetivo (Parisi et al., 2014).

El sensibilizador de tinte en el DSSC es responsable de absorber la luz generada por la corriente de electrones a través de la excitación de la foto y, por lo tanto, se fija al fotoánodo (Shelke, Thombre, & Patrikar, 2013).

2.1.2.3. Electrolito

El electrolito redox en las DSSC funciona como una vía de transporte para trasladar electrones del contra electrodo al tinte oxidado, esto para compensar la pérdida de electrones

del tinte. Para la elección de un electrolito eficiente debemos tomar en cuenta ciertas consideraciones: solubilidad y movilidad iónica; el potencial redox debe tener menos carga negativa que el nivel de oxidación de las moléculas del tinte; muy baja absorción de luz visible; excelentes propiedades de difusión y sin corrosividad en orientación a los metales colectores (Mingsukang, 2017; Sengupta et al., 2016). Se puede clasificar un electrolito en una DSSC como: líquido, cuasi-sólido y estado sólido (Mingsukang, 2017; Sengupta et al., 2016; Suhaimi et al., 2015). En las DSSC principalmente es empleado el electrolito en estado líquido basado en yoduro/triyoduro (Suhaimi et al., 2015).

El electrolito redox en el DSSC funciona como una ruta de transporte para transferir electrones desde el contraelectrodo al tinte oxidado, compensando así la pérdida de electrones en el tinte. El electrolito en el DSSC se puede clasificar como: líquido, cuasi sólido y sólido. Los electrolitos más comunes usados en DSSC están en estado líquido; generalmente un compuesto a base de yoduro/triyoduro (Al-alwani & Ludin, 2016; Birel, Nadeem, & Duman, 2017a; Ye et al., 2015).

2.1.2.4. Contraelectrodo

El objetivo del contraelectrodo en una DSSC es de provocar una reacción de reducción en el electrolito (Parisi et al., 2014). Es decir, el contraelectrodo se encarga de tomar los electrones de un circuito externos y dispersarlos en el electrolito (Suhaimi et al., 2015). En consecuencia, es crucial que el contraelectrodo tenga una buena velocidad de reacción de reducción, así como elevada conductividad eléctrica y actividad catalítica. El platino es utilizado con las DSSC como catalizador estándar por su alta densidad de corriente y eficiencia catalítica (Mozaffari et al., 2017; Suhaimi et al., 2015). Sin embargo, el Pt presente un gran costo para su empleo en las DSSC (Mozaffari et al., 2017).

El contraelectrodo es responsable de tomar los electrones de un circuito externo y dispersarlos en el electrolito (Birel et al., 2017a). En consecuencia, es crucial que el contraelectrodo tenga una buena velocidad de reacción de reducción, así como una alta conductividad eléctrica y actividad catalítica. El platino (Pt) se usa como catalizador estándar en DSSC, debido a su alta densidad de corriente y eficiencia catalítica. Sin embargo, el uso de Pt eleva el costo del dispositivo (Yeoh & Chan, 2017). En consecuencia, las nanofibras

electrohiladas con óxidos metálicos se pueden usar como reemplazo de Pt como contraelectrodos debido a su estructura tridimensional y su gran área superficial. Estas estructuras 3D también se denominan andamios y tienen una mejor capacidad de absorción de luz debido a su mayor área de superficie en comparación con las estructuras 1D. En la técnica de electrohilado, una gota de solución polimérica es atraída por un campo eléctrico que crea nanofibras, que caen en un colector estático. Las fibras se depositan aleatoriamente una sobre otra, construyendo un andamio poroso y creando una vasta superficie. Por lo tanto, cuanto más área de superficie esté presente, más electrones pueden desplazarse al mismo tiempo al compartimento de electrolitos (Birel et al., 2017a; Yeoh & Chan, 2017).

2.1.3 Principio de funcionamiento de una DSSC

El principio de funcionamiento de una DSSC se puede comprender mediante lo siguiente (Shelke et al., 2013; Ye et al., 2015):

- La luz incide en las moléculas del tinte
- Los fotones de la luz son atrapados por el tinte, lo que ocasiona una excitación de electrones. Los electrones se transmiten a la banda de conducción del semiconductor.
- El foto-ánodo recolecta los electrones y los transporta a un circuito externo. El cual los transmite al contraelectrodo.
- El contraelectrodo traslada los electrones al electrolito, este sirve como intermedio entre el contraelectrodo y el tinte.
- El electrolito devuelve los electrones perdidos al tinte sensibilizador

Si no existe presencia de luz, el nivel de energía de Fermi del semiconductor (fotoánodo) se alineará al nivel de energía redox del electrolito. Una vez la luz incida sobre el tinte (unido al semiconductor) habrá absorción de fotones de energía, $h\nu$. Esto ocasiona que electrones que se encuentran en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) se exciten y se trasladen al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Los niveles de energía en este proceso se muestran en la siguiente figura (Birel et al., 2017a; Mingsukang, 2017).

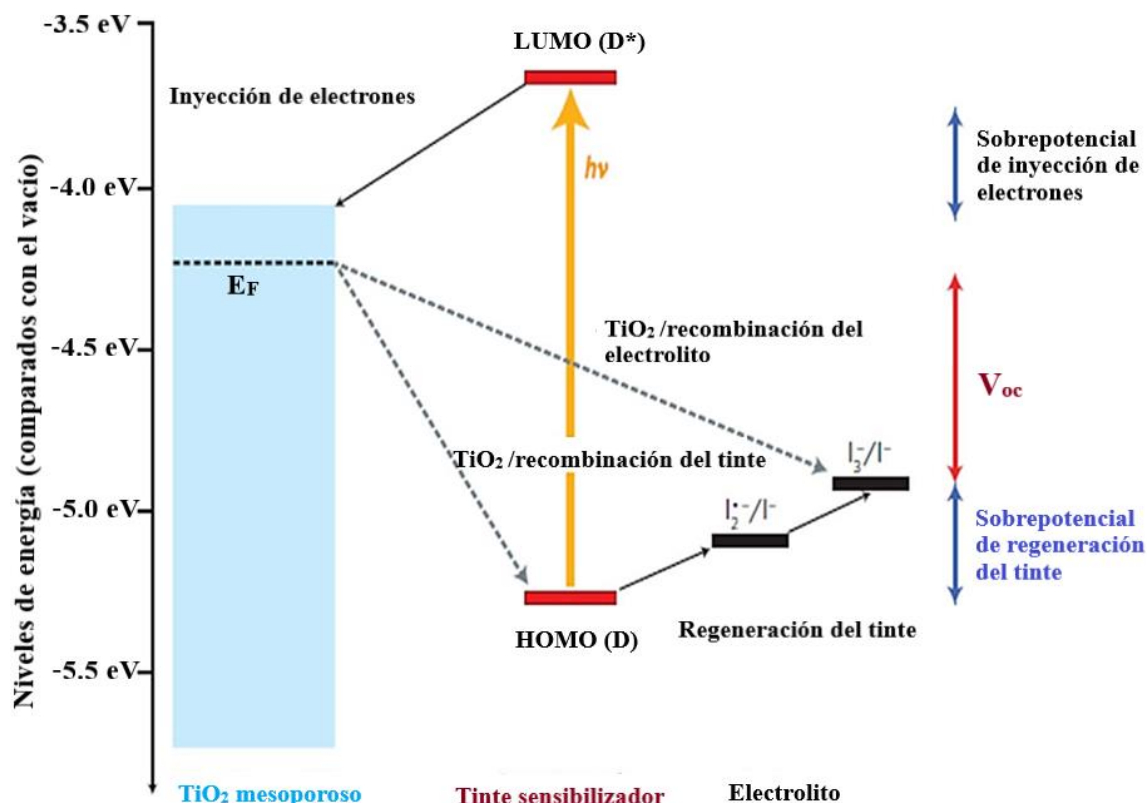


Figura 4. Niveles de energía en el funcionamiento de un DSSC. El nivel de energía de Fermi de TiO_2 se alineará con el nivel de energía redox cuando no haya luz. Tras la iluminación, las moléculas de colorante (D) unidas a la superficie mesoporosa de TiO_2 absorben fotones de energía, $h\nu$. Los electrones en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de las moléculas de colorante se excitarán en el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) (Mingsukang, 2017; Mozaffari et al., 2017).

El principio de funcionamiento de un DSSC puede entenderse de la siguiente manera (Birel et al., 2017a; Chaitanya, Ju, & Heron, 2014; Chandra & Gill, 2017; M. Du, Rosselli, Yasuda, & Nelles, 2006; Grätzel, 2000; Jena et al., 2012; Mohamed & Selim, 2017): a) la luz entra en contacto con el tinte, b) los fotones de luz quedan atrapados por el tinte, lo que provoca una excitación de los electrones, y los electrones se transmiten a la banda de conducción del semiconductor (fotoánodo), c) el fotoánodo recoge los electrones y los transporta a un circuito externo, que los transmite al contraelectrodo, d) el contraelectrodo

transfiere electrones al electrolito, que sirve como intermediario entre el contraelectrodo y el fotoánodo, y, e) El electrolito restaura los electrones perdidos en el fotoánodo.

2.1.4 Clasificación

De acuerdo a sus tintes sensibilizadores las DSSC se pueden clasificar en tres tipos (Al-alwani & Ludin, 2016):

- Colorantes de complejos metálicos
- Colorantes orgánicos libres de metal
- Colorantes naturales

2.1.4.1. Colorantes de complejos metálicos

En este tipo de tintes se comprenden los complejos metálicos. Investigaciones de los últimos años, nos presentan a los complejos de Rutenio como los tintes más eficientes por sus considerables características como: mejor absorción de luz; transferencia más rápida de electrones al óxido metálico; así como vida útil más duradera.

Fue el trabajo del profesor Michael Grätzel sobre la sensibilización al óxido de metal durante la década de 1980 lo que allanó el camino para que en 1991 se creara la primer DSSC ensamblada de manera eficiente basado en un uso innovador de una capa de partículas de dióxido de titanio nanoscópico (TiO_2) y un complejo de polipiridilo de rutenio (II) (Parisi et al., 2014).

En términos de rendimiento fotovoltaico y estabilidad a largo plazo, los complejos de polipiridilo Ru (II) comprenden la familia más exitosa de sensibilizadores DSSC. El primer sensibilizador Ru (II) de alto rendimiento fue informado en 1993 por Grätzel y colaboradores (N3 y N719) (Figura 5). N3 y N719, ofrecen una DSSC con eficiencias de conversión de potencia general de 10.0% y 11.2% respectivamente, recogen la luz visible de manera muy eficiente con un umbral de absorción de aproximadamente 800 nm. Igualmente, importante, tanto N3 como N719, difieren esencialmente solo en su estado de protonación, permiten una conversión casi cuantitativa de fotones incidentes en corriente eléctrica en un amplio rango espectral. La eficiencia notablemente mejorada de N719, en comparación con el tinte original

tetra-protonado N3, se atribuyó principalmente al aumento del voltaje de la celda. En 1997, el mismo grupo de investigación publicó la síntesis y la evaluación de un análogo de terpiridilo de N3 y N719, es decir, "colorante negro" (Figura 5), con una eficiencia de conversión de energía global del 10.4%. El tinte negro, un "sensibilizador pancromático de rutenio (II)", sensibiliza las células nanocristalinas de TiO₂ de manera muy eficiente en todo el rango visible, extendiéndose en la región del infrarrojo cercano hasta 920 nm, proporcionando valores de IPCE que están por encima del 80% en un rango espectral grande (Vougioukalakis, Philippopoulos, Stergiopoulos, & Falaras, 2011).

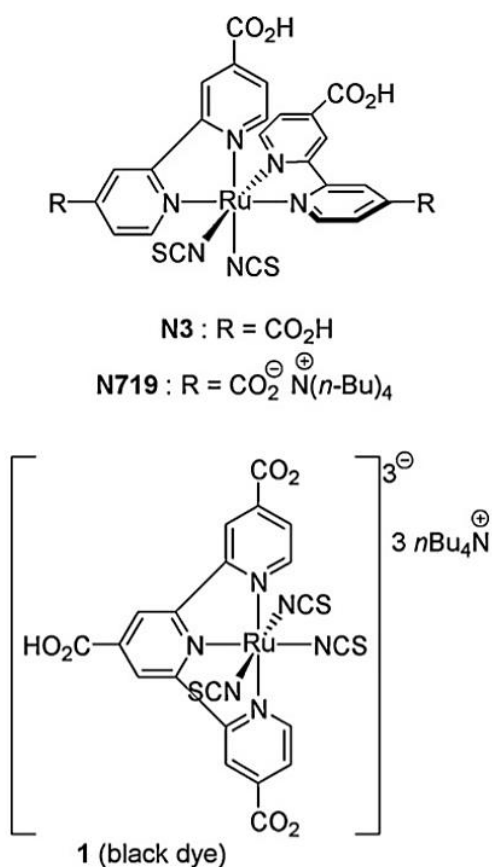


Figura 5. Estructuras de tintes de rutenio (II), N3, N719 y tinte negro (Vougioukalakis, Philippopoulos, Stergiopoulos, & Falaras, 2011).

Una DSSC emplea generalmente el colorante tris (2,2'-bipiridil-4,4'-carboxilato) rutenio (II) (colorante N3) (Al-alwani & Ludin, 2016; Parisi et al., 2014; Sengupta et al., 2016; Wan et al., 2018). Aunque los complejos de Ru nos proporcionen las mejores ventajas

hasta el momento, existen también inconvenientes en su utilización. Su principal desventaja en el empleo de este complejo es su alto costo, ya que, al ser un elemento poco abundante, su precio en el mercado se eleva considerablemente. Otro inconveniente es su complicado proceso de purificación. Debido a estos factores los investigadores actualmente se centran en la sintetizaron de materiales de menos coste y accesibilidad, pero con las características requeridas para mejorar la eficiencia de las DSSC. Algunos de los candidatos más prometedores están basados en complejos de porfirinas de cobre y zinc (Parisi et al., 2014).

2.1.4.2. Colorantes orgánicos libres de metal

Los tintes orgánicos libres de metal se han estudiado debido a sus propiedades optoelectricas, además de su bajo costo de manufactura. Los tintes orgánicos libres de metal se toman como una buena opción para el reemplazo de tintes sensibilizados con rutenio en las DSSC, debido a que su coeficiente de extinción molar es visiblemente más alto que los complejos utilizados de Rutenio (Wan et al., 2018).

2.1.4.3. Colorantes naturales

Una opción alternativa a los altos costos de las DSSC son los tintes naturales. Aunque su baja eficiencia, este tipo de pigmentos se utilizan mayormente en el área educativa. Sin embargo, por sus ventajas económicas y ambientales se realizan estudios para mejorar sus eficiencias. Los pigmentos naturales provienen de partes de diversas plantas, por ejemplo: hojas, frutas, flores, vegetales y raíces (Al-alwani & Ludin, 2016; Birel, Nadeem, & Duman, 2017b).

2.1.5 Aplicaciones

Las DSSC se han abierto camino cada vez más en el mundo de las celdas solares, debido a las ventajas que representan en comparación con las celdas solares de primera y segunda generación, no solamente por su bajo costo. Las DSSC mantienen un funcionamiento estable en condiciones no estandarizadas, por lo que las hacen ideales para lugares donde la condición ambiental tiene una gran variación. Las DSSC son livianas y pueden llegar a ser flexibles, son consideradas para dispositivos estéticos de generación de energía. Además, el funcionamiento de las DSSC es eficiente incluso en ambientes con poca luz, por ejemplo, al atardecer, en días nublados o incluso en interiores. Por lo anterior, este

tipo de celdas se contemplan para aplicaciones como: paneles, tejas, fachadas y techos solares; sensores inteligentes en sectores automovilístico y náutico; entre muchos otros (Mohamed & Selim, 2017; Shi et al., 2015).

Los DSSC se han abierto camino en el mundo de las células solares, debido a sus ventajas sobre las células solares de primera y segunda generación; no solo por su bajo costo, sino también por operar en condiciones no estandarizadas, lo que los hace ideales para lugares donde las condiciones ambientales varían mucho. DSSC, por ejemplo, son eficientes en entornos con poca luz, por ejemplo, al anochecer, en días nublados o incluso en interiores. Por lo tanto, DSSC se puede aplicar a muchas aplicaciones en áreas como paneles, tejas, fachadas, techos solares y sensores inteligentes en las industrias automotriz y náutica, entre muchas otras (Kabir et al., 2018).

2.2 Electrohilado: Como método de fabricación de DSSC

A pesar de las múltiples ventajas que presentan las DSSC existe el problema en su baja eficiencia, es por esto que en los últimos años se han realizado muchas investigaciones donde se plantean estrategias para incrementar su eficiencia. Una manera para lograr este objetivo es desarrollar componentes electrohilados para las DSSC: foto-ánodos, contraelectrodos y electrolitos (Kabir Ehsanul, Pawan Kumar, 2018).

2.2.1 Foto-ánodo

En el foto-ánodo de una DSSC la morfología y estructura juegan un papel muy importante en el desempeño del transporte de electrones (Kabir Ehsanul, Pawan Kumar, 2018). Comúnmente son usados foto-ánodos compuestos por nanopartículas de semiconductor ya que proporcionan espacios activos para la adsorción de tinte, aunque se encuentran desventajas en los límites de grano, lo que puede ocasionar desprendimiento inesperado. Esto da lugar a un bajo transporte de electrones y baja eficiencia. Se han realizado diversas investigaciones en el desarrollo de foto-ánodos con materiales con morfología de una dimensión (1D). los compuestos de nanotubos y nanofibras son una opción para el empleo en las DSSC (Buzgo, Mickova, Rampichova, & Doupnik, 2018).

La técnica de electrohilado ha permitido crear nanofibras de compuestos semiconductores para aplicaciones en celdas solares de tinte sensibilizado. El TiO_2 es el semiconductor más utilizado, sin embargo, se estudian compuestos como: Sn, Zn, Ni, entre otros; para la fabricación de nanofibras electrohiladas (Zhang & Cao, 2011).

2.2.2 Contraelectrodo

Los contraelectrodos basados en Pt son los más utilizados en las DSSC por su excelente rendimiento. Los métodos para su fabricación se basan en deposición térmica y bombardeo de vacío. Sin embargo, este tipo de técnicas requieren altas temperaturas y complejas instalaciones (Khan, 2007). Por lo que se requieren alternativas a sus altos costos de operación sumado al costo de compuestos de Pt. Se han realizado investigaciones con materiales carbonoso además de polímeros conductores electrohilados para su uso como contra electrodos en las DSSC (Buzgo et al., 2018; Khan, 2007)

2.2.3 Electrolito

Los electrolitos líquidos son los de mayor uso, sin embargo, existen inconvenientes en su empleo, sobre todo por el derrame de líquido. A causa de esto se requiere tener mayor cuidado en su sellado. Una vía alterna a este tipo de electrolitos son los electrolitos solidos como polímeros, aunque tienen la desventaja de su baja eficiencia debido a que existe menor inyección de electrones (Kabir Ehsanul, Pawan Kumar, 2018).

Los electrolitos en estado cuasi-solidos es otra alternativa para el remplazo en las DSSC. Estudios recientes han empleado electrolitos cuasi-solidos con base de nanofibras electrohiladas. Estas investigaciones han arrojado resultados de eficiencias altas, que pueden competir con las eficiencias de los electrolitos líquidos, además de ser electrolitos más estables (Ewaldz, Patel, Banerjee, & Brettmann, 2018).

2.3. Técnica de electrohilado

El electrohilado es una técnica utilizada para la formación de fibras y la fabricación de andamios fibrosos; sus aplicaciones han aumentado sustancialmente en los últimos años; particularmente en los campos de la medicina y la ingeniería (R&D). La tecnología de

electrohilado se basa en la inyección de una solución de polímero conductor, cargada eléctricamente y dirigida hacia un colector, contra un electrodo conectado a tierra cerrando el circuito. La solución luego pasa a través de un campo de fuerzas electrostáticas que van de 20 a 50 kV, lo que produce un efecto de estiramiento que forma fibras de un nanómetro a un micrómetro. “Por efecto de las fuerzas electrostáticas, la solución polimérica es atraída hacia el electrodo opuesto y se forma un chorro de solución directo a partir de una protuberancia cónica, a menudo llamada cono de Taylor, que conduce a fibras con diámetro en un rango submicrométrico” (Buzgo et al., 2018), el solvente luego se evapora y se deposita en el colector (Figura 6).

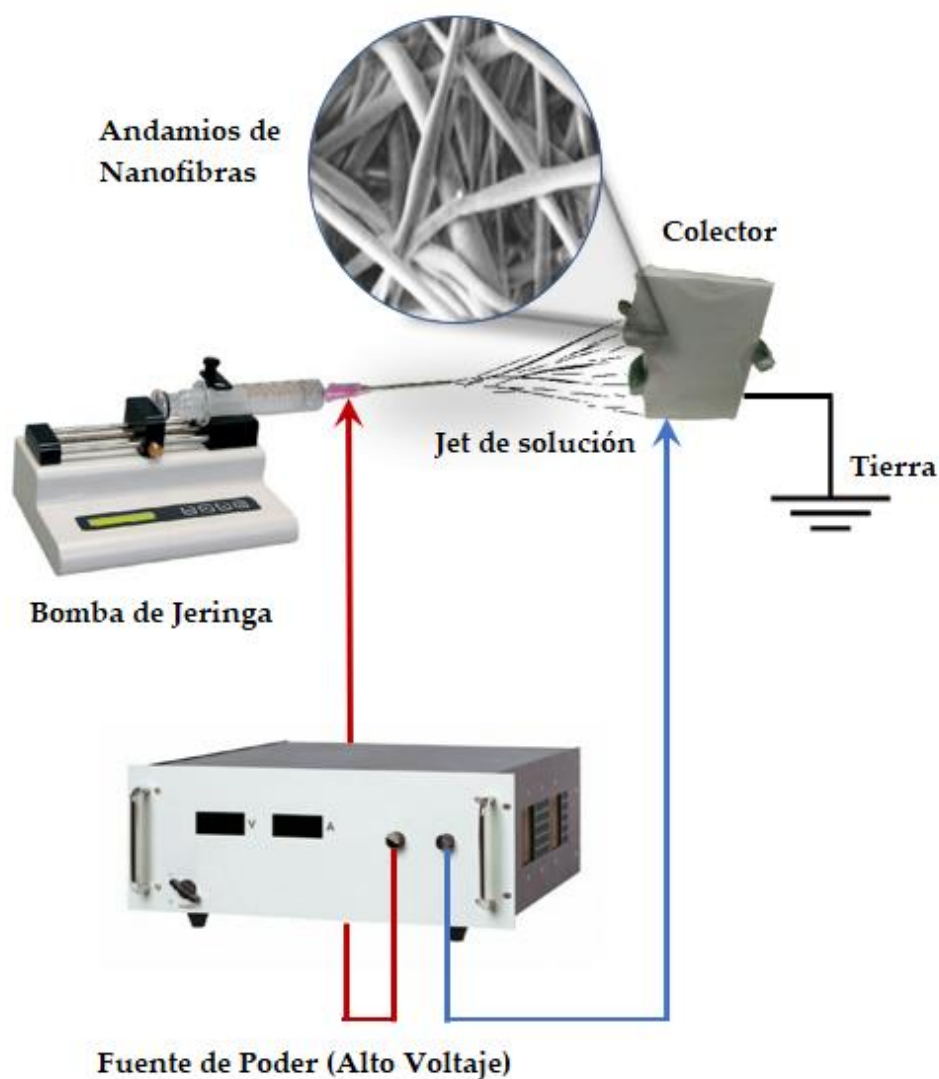


Figura 6. Montaje de dispositivo de electrohilado (basado en Villarreal-Gómez, et al., 2016).

2.3.1. Parámetros y condiciones de electrohilado

Los parámetros a considerar principalmente son: voltaje aplicado, velocidad de flujo, tipo de colector y distancia entre el colector y la punta del dispensador de la solución polimérica. Las condiciones experimentales se llevan a cabo idealmente en una atmósfera controlada (presión, temperatura y baja humedad) en la cámara de electrohilado, así como, "velocidad del aire dentro de la cámara" (Villarreal-Gómez et al., 2016). Un parámetro importante e intrínseco a considerar en la preparación de la solución que será independiente del compuesto a elegir, es el peso molecular del polímero, ya que la concentración óptima del polímero y la viscosidad final de la solución obtenida dependerán de eso.

2.3.2. Solución polimérica utilizada para producir el efecto fotovoltaico

En principio, la selección del polímero debe hacerse de acuerdo con las características que coincidan con la aplicación. En el caso de la industria fotovoltaica, parámetros importantes como el flujo libre de electrones, característicos de la conductividad del material y la movilidad entre espacios vacíos, son algunos aspectos que deben considerarse en la síntesis de las células solares. Generalmente, el mecanismo de conductividad en los polímeros conductores se basa en el movimiento de defectos cargados dentro del marco conjugado. Estos defectos pueden ser positivos (tipo p) o negativos (tipo n) y resultan de la oxidación o reducción del polímero, respectivamente (Khan, 2007).

2.3.3. Características de la morfología de la fibra

El electrohilado de partículas o suspensiones se refiere a la dispersión de partículas en la solución de polímero y al electrohilado de la mezcla. Se han electrohilado varias nanopartículas a bajas cargas, incluida la magnetita, TiO_2 , CaCO_3 , sílice pirógena, negro de humo, hierro y níquel, con un diámetro medio de partículas de menos de 100 nm y un tamaño de fibra del orden de 200–2000 nm (Ewaldz et al., 2018).

2.4 Electrohilado aplicado a DSSC

A pesar de las múltiples ventajas que presenta el DSSC, existe un problema con su baja eficiencia; en consecuencia, en los últimos años ha habido muchos estudios en los que se proponen estrategias para aumentar su eficiencia. Una forma de lograr este objetivo es desarrollar componentes electrohilados para el DSSC, tales como fotoánodos, contraelectrodos y electrolitos (Cavaliere, Subianto, Savych, J. Jones, & Roziere, 2011).

2.4.1. Foto ánodos

En el fotoánodo de un DSSC, la morfología y la estructura juegan un papel muy importante en el rendimiento del transporte de electrones (Cavaliere et al., 2011). Los fotoánodos compuestos de nanopartículas semiconductoras se usan comúnmente ya que proporcionan espacios activos para la adsorción de colorantes, pero sus límites de grano pueden causar un desprendimiento inesperado que provoca un bajo transporte de electrones y eficiencia. Se han realizado varios estudios para el desarrollo de fotoánodos con materiales con morfología unidimensional (1D). Por lo tanto, los compuestos de nanotubos y nanofibras de acetato de celulosa son una opción muy prometedora para su uso en DSSC (Figura 7) (Shi et al., 2015).

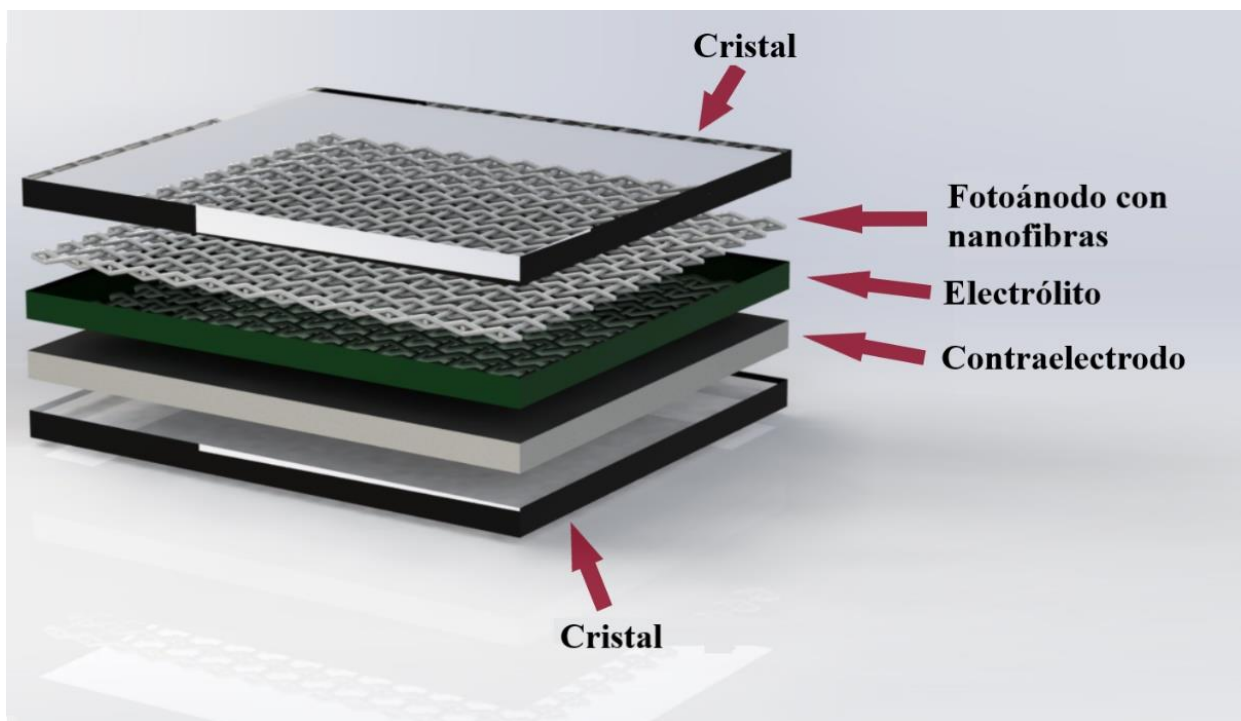


Figura 7. Fotoánodo con nanofibras electrohiladas en DSSC.

TiO₂ es el semiconductor más utilizado, sin embargo, compuestos como Sn (IV), Zn (II), Ni (II) , también se han estudiado para la fabricación de nanofibras electrohiladas utilizadas como fotoánodo (Du et al., 2012; Gao et al., 2012; Jin et al., 2014; Jin, Zhao, Park, & Gu, 2012; Kim et al., 2007; Krishnamoorthy, Thavasi, Subodh, & Ramakrishna, 2011; Le Viet, Jose, Reddy, Chowdari, & Ramakrishna, 2010; Li, Wang, Jiao, Li, & Xie, 2014; Motlak, Barakat, Akhtar, & Hamza, 2015; Salam, Vijayakumar, Subramania, Sivasankar, & Mallick, 2015; Anish Madhavan et al., 2012). La Tabla 2 resume los resultados más significativos con respecto a la eficiencia de las nanofibras discutidas anteriormente como fotoánodo. Las nanofibras discutidas en esta revisión se organizan en la Tabla 2 en orden de eficiencia ascendente.

Las nanofibras de TiO₂ no son los únicos andamios utilizados como fotoánodo. ZnO/poli (acetato de vinilo), esteras de nanofibras compuestas (Tabla 2, entrada 1), se electrohilaban directamente sobre un sustrato de vidrio recubierto con F: SnO₂ para su aplicación en DSSC. Después de ser electrohiladas, estas fibras fueron prensadas en caliente a 120°C y calcinadas a 450°C. Esto dio como resultado una red de nanofibras múltiples

compuesta por una estructura retorcida de núcleos de 200 a 500 nm de diámetro con granos simples de ~ 30 nm. Los DSSC que usan esteras de nanofibras de ZnO exhibieron una eficiencia de conversión de 1.34% bajo una iluminación de 100mW/cm^2 (AM-1.5G) (Kim et al., 2007).

Actualmente, existe un gran interés en la fabricación de nanocables alineados verticalmente a partir de nanofibras electrohiladas, con el objetivo de tener una transferencia de electrones eficiente. Krishnamoorthy y col. [2011] informó por primera vez la fabricación de nanocables verticales de TiO_2 a partir de nanofibras electrohiladas (Tabla 2, entrada 2). Este estudio resultó en una eficiencia de conversión de energía de 2.87%. Los autores sostienen que este enfoque puede ser una mejor alternativa a los métodos disponibles actualmente, como la síntesis hidrotérmica y la fabricación asistida por plantillas, porque el diámetro, la altura y el espacio entre los cables se pueden controlar de manera efectiva mediante este electrohilado (Krishnamoorthy et al., 2011). Además, los nanocables de Nb_2O_5 se desarrollaron en tres formas polimórficas (Tabla 2, entrada 3), pseudo-hexagonal, ortorrómbica y monoclinica, mediante la técnica de electrohilado seguido de un recocido posterior. La fase pseudo-hexagonal mostró un mayor rendimiento del dispositivo debido a su mayor área de superficie específica en comparación con los otros dos. Sin embargo, la fase monoclinica dio un rendimiento superior con respecto a la carga de colorante. Los estudios sobre las propiedades de transporte de carga de las nanofibras, utilizando espectroscopia de impedancia electroquímica y decaimiento de voltaje de circuito abierto, indican que la fase monoclinica tiene una alta resistencia contra la recombinación de carga y una vida útil de los electrones mejorada, en comparación con las otras fases y las nanoestructuras convencionales de TiO_2 . Es probable que el monoclinico Nb_2O_5 sea un material de elección como fotoelectrodo en células solares sensibilizadas por colorantes, si se pudieran sintetizar partículas mesoporosas con una gran superficie (Le Viet et al., 2010).

El óxido de grafeno (GO) incorporado en nanofibras de TiO_2 (Tabla 2, entrada 4), también se ha propuesto como un electrodo de trabajo para células solares sensibilizadas con colorante (DSSC). La presencia de óxido de grafeno aumenta la cantidad de absorción de colorante, lo que conduce a una alta migración de electrones fotoinducidos a la banda de conducción del electrodo de recolección, inhibiendo la recombinación electrónica. Además,

la presencia de GO mejora el transporte de electrones desde las películas a los sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). En consecuencia, se logró una mejora notable en la eficiencia de conversión de potencia del 4,52%, utilizando 0.5% en peso de nanofibras de TiO_2 incorporadas con GO como electrodo de trabajo, que es mayor que la eficiencia de conversión en el caso de nanofibras de TiO_2 prístinas (1.54%). Una mayor cantidad de óxido de grafeno da como resultado una disminución en la eficiencia de conversión de energía (Motlak et al., 2015).

Li y col. (2014), también usó nanofibras de TiO_2 electrohiladas para mejorar la eficiencia de conversión de DSSC basado en ZnO. Según los autores, el sistema de fotoánodo compuesto TiO_2/ZnO (Tabla 2, entrada 5), proporciona una vía de transporte directo para la inyección de electrones para aumentar la eficiencia de transferencia de electrones. Los resultados indicaron que se incrementó la dispersión de la luz de la película de fotoánodo y que se suprimió la recombinación de electrones cuando se añadió la cantidad apropiada de nanofibras de TiO_2 huecas a ZnO. La eficiencia máxima de conversión de energía alcanzó 4.59% al agregar 10% en peso de nanofibras de TiO_2 huecas, que es 62% más alta que la de DSSC basada en nanopartículas de ZnO puro ($\sim 2.84\%$ PCE) (Li et al., 2014).

Gao y col. (2012), informó un fotoelectrodo de alta eficiencia para células solares sensibilizadas con colorantes (DSSC), y se discutieron algunas características ventajosas, como el transporte rápido de electrones, la recombinación electrónica de electrones lenta y un área de superficie específica grande. Sin embargo, estas propiedades no pueden estar presentes simultáneamente. La eficiencia de conversión de potencia (PCE) de las nanofibras $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (SnO_2 NF- TiO_2) fue de $\sim 4.61\%$ (Tabla 21, entrada 6); un valor similar en comparación con el $\sim 4.82\%$ reportado para películas de nanopartículas de TiO_2 en DSSC (película P25) (Gao et al., 2012).

Se prepararon nuevas nanofibras (NF) de núcleo-vaina de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Tabla 2, entrada 7) mediante co-electrohiladas. Las DSSC basadas en $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ fueron superiores a solo nanofibras basadas en TiO_2 . La eficiencia de conversión se mejoró de 4.5 a 5.8%, lo que corresponde a un aumento de ca. 30% (Du et al., 2012).

Las nanofibras de TiO_2 que han sido dopadas con plata (Tabla 2, entrada 8) aumentaron la cantidad de carga de tinte, causando una mayor corriente de cortocircuito en los fotoánodos. Esta estrategia se utilizó para incrementar el voltaje de circuito abierto. Este proceso mejoró la salida de moléculas de tinte, que se dividieron rápidamente en electrones; entonces los DSSC con estas nanofibras detuvieron la recombinación del proceso electrónico. La eficiencia de conversión de los DSSC basados en fotoelectrodo de TiO_2 fue del 4,74%; que aumentó a 6,13% después de agregar 5% en peso de nanofibra de TiO_2 dopada con Ag (ATN) en películas de TiO_2 . La vida útil de los electrones de DSSCs con ATN aumentó de 0.29 a 0.34 sy la recombinación de electrones se redujo (Jin et al., 2012).

Las fibras electrohiladas de ZrO_2 (Tabla 2, entrada 9) también se informaron para la aplicación en células solares sensibilizadas con colorante (DSSC). La adición de fibras de ZrO_2 en los electrodos de TiO_2 proporcionó una buena carga de tinte y una vía de electrones efectiva, aumentando la transferencia de carga en la interfaz TiO_2 /electrolito sobre el electrodo de TiO_2 convencional. La eficiencia de conversión de energía de los DSSC con un electrodo compuesto $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ -700 fue del 6,2%, un aumento del 26,5% en comparación con el 4,9% del electrodo puro de TiO_2 . Los tiempos de recombinación electrónica del electrodo puro de TiO_2 y TiO_2 - ZrO_2 -700 fueron de 15.94 y 21.69 ms, respectivamente (Jin et al., 2014). Los datos obtenidos por las nanofibras de TiO_2 - ZrO_2 superan los resultados dados de un estudio realizado por X. Luan e Y. Wang en 2014, donde una película delgada hecha de TiO_2 - ZrO_2 logró una eficiencia de conversión de energía del 6.12% (Gao et al., 2012).

Finalmente, el sistema nanofibroso más eficiente se fabrica con nanofibras de TiO_2 -Grafeno (Tabla 2, entrada 10). Estas fibras informaron una presencia mínima de grafeno entre 0.0-0.7% en peso. Las fibras compuestas de TiO_2 -grafeno presentaron una eficiencia dos veces mayor que la de las fibras de TiO_2 electrohiladas, obteniendo hasta 7.6% (Anish Madhavan et al., 2012), cuál es la mejor eficiencia reportada de todas las nanofibras comparadas. Además, estos valores son más altos que los resultados dados por una capa de TiO_2 -grafeno no electrohilado (en 2011) con una eficiencia reportada de 6.86% (P. Du et al., 2012).

Tabla 2. Comparación de características de nanofibras electrohiladas para fotoánodos.

Entrada	Composición	Condiciones de Experimento	Voc ¹ (V)	Jsc ² (mA/cm ²)	FF ³	η ⁴ (%)	Ref.
1	ZnO	Solución: PVA, DMF, Zn(CH ₃ COO) ₂ , HAc. * Voltaje: 15 kV Rango: 0.015 mL/h	0.60	3.58	0.62	1.34	(Kim et al., 2007)
2	TiO ₂	Solución: PVP, Ti(Iso), HAc, EtOH. Distancia: 20 cm Voltaje: 15 kV Rango: 0.2 mL/h	0.782	5.71	0.64	2.87	(Krishnamoorthy et al., 2011)
3	Nb ₂ O ₅	Solución: PVP, NbEt, EtOH, HAc. Rango: 2 mL/h	0.77	6.68	0.59	3.05	(Le Viet et al., 2010)
4	TiO ₂ -GO	Solución: Ti(Iso), PVA, HAc, GO. * Voltaje: 16 kV	0.784	9.41	0.61	4.52	(Motlak et al., 2015)
5	TiO ₂ -ZnO	Solución: TBT, EtOH, PVP. * Rango: 0.8 mL/h	0.59	13.15	0.58	4.59	(Li et al., 2014)
6	SnO ₂ -TiO ₂	Solución: SnCl ₂ ·2H ₂ O, EtOH, DMF, PVP. * Voltaje: 13.5 kV	0.723	14.71	0.48	4.61	(Gao et al., 2012)
7	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	Solución: Ti(Iso), PVA, HAc, DMF, EtOH, C ₁₀ H ₂₅ NbO ₅ . * Voltaje: 15 kV Rango: 0.5 mL/h	0.79	11.6	0.63	5.8	(Du et al., 2012)

8	Ag- TiO ₂	Solución: Ti(Iso), PVP, HAc, EtOH, AgNO ₃ . * Voltaje: 20 kV Rango: 0.05 mL/h	0.68	14.93	0.60	6.13	(Jin et al., 2012)
9	TiO ₂ -ZrO ₂	Solución: PMMA, MC/EtOH, ZA, HAc.	0.69	14.9	-	6.2	(Jin et al., 2014)
10	Ti-Gr	Solución: Ti(Iso), PVP, CH ₃ OH, Gr. * Voltaje: 12 kV Rango: 1 mL/h	0.71	16.2	0.66	7.6	(Anish Madhavan et al., 2012)

¹ voltaje de corriente abierta; ² densidad de corriente de corto circuito; ³ factor de llenado; ⁴ eficiencia; *distancia: 15 cm.

2.4.2. Contraelectrodo

En la Tabla 3, se presenta una comparación de eficiencias de diferentes nanofibras compuestas poliméricas electrohiladas, propuestas como un contraelectrodo, como antes de que se organicen en orden ascendente de eficiencia (Aboagye et al., 2015; An, An, & Ahn, 2016; He et al., 2016; Mali, Patil, & Hong, 2014; Peng, Zhu, Wu, Mhaisalkar, & Ramakrishna, 2012; Rameez, Saranya, Subramania, Sivasankar, & Mallick, 2016; Saranya, Subramania, & Sivasankar, 2015; Saranya, Subramania, Sivasankar, & Mallick, 2016; Yousef, Brooks, El-Newehy, Al-Deyab, & Kim, 2017; C. Zhang et al., 2017; Joshi et al., 2012). El contraelectrodo (CE) desempeña un papel clave en las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), porque media y facilita la transferencia de electrones desde el circuito externo a la pareja redox, para completar el circuito DSSC (Figura 8) (Peng et al., 2012).

Los contraelectrodos basados en Pt se utilizan con mayor frecuencia en el DSSC por su excelente rendimiento. Su fabricación se basa en deposición térmica y bombardeo al vacío; que requiere altas temperaturas e instalaciones complejas (Peng et al., 2012). Por lo tanto, se necesitan alternativas a estos altos costos operativos, además del costo de los compuestos de Pt (II). Se han llevado a cabo experimentos con materiales carbonosos además de polímeros

conductores electrohilados para su uso como contraelectrodos en el DSSC (Tabla 3, Figura 4) (Peng et al., 2012; Shi et al., 2015).

Se estudiaron las nanopartículas de carburo de titanio cobalto (Co-TiC NPs) incrustadas en nanofibras de carbono electrohiladas (Tabla 3, entrada 1), los resultados mostraron que el compuesto introducido (carburo metálico) podría mejorar tanto la electrooxidación de metanol como la estabilidad electroquímica (189 mV y $\sim 90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente), así como el bajo potencial de inicio y la alta densidad de corriente del electrodo compuesto. Además, estas fibras fueron efectivas, proporcionando una actividad electrocatalítica estable (ECA) y conductividad, lo que indica que el material compuesto puede mejorar la actividad catalítica en la reducción de triyoduros (Yousef et al., 2017).

Del mismo modo, las nanofibras de kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) se fabricaron mediante un proceso de electrohilado (Tabla 3, entrada 2). Estas nanofibras CZTS mostraron propiedades ópticas con una fuerte absorción en el rango de 300–550 nm con una energía de separación de banda de 1.5 eV (Mali et al., 2014). Otro grupo de investigación reemplazó Pt con carburo de titanio (TiC) incrustado con nanofibras de carbono electrohiladas (CNF) (Tabla 2, entrada 3). El rendimiento fotovoltaico demostró que el DSSC fabricado utilizando 10% en peso de CNF embebidos en TiC como CE tenía una eficiencia de conversión de energía fotoeléctrica (PCE) muy similar a la Pt convencional. Esto se atribuye al efecto sinérgico de TiC con el área de superficie electrocatalítica más grande de los CNF, que juega un papel importante en la mejora del rendimiento fotovoltaico de DSSC (Saranya et al., 2016).

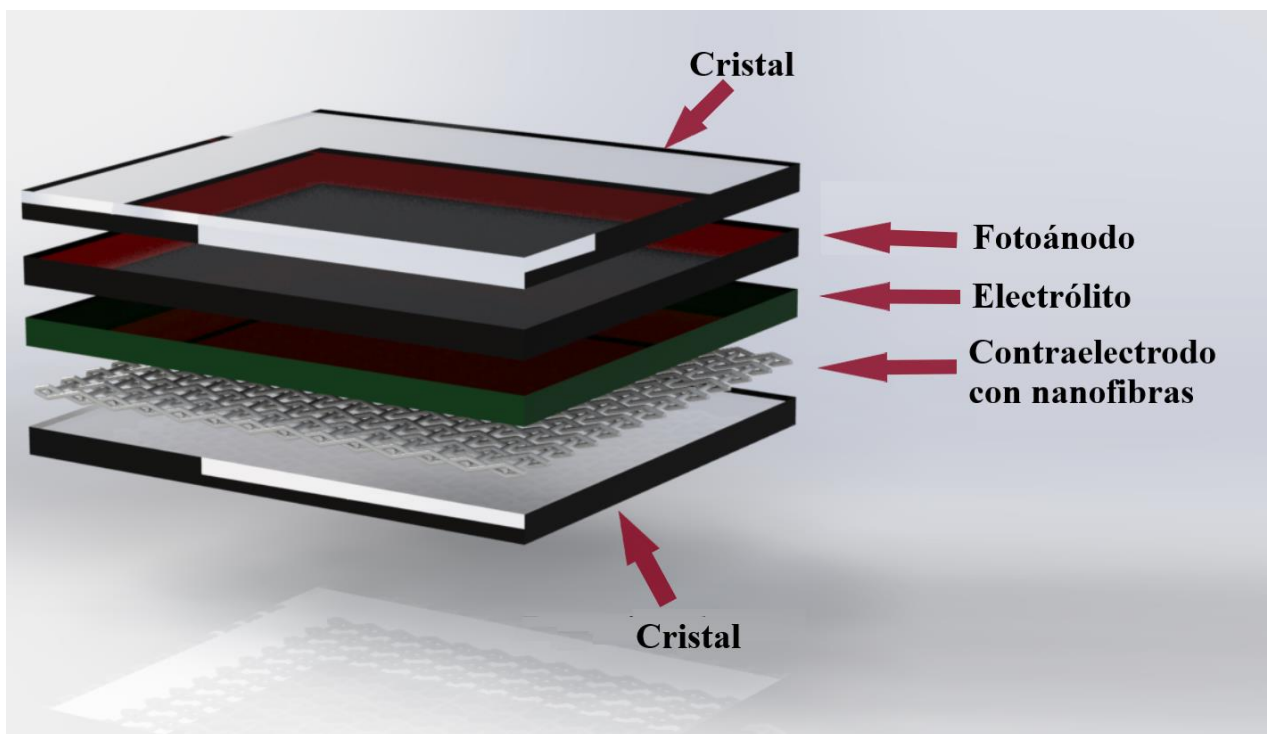


Figura 8. Contraelectrodo con nanofibras electrohiladas en DSSC.

Rameez y col. (2016), informaron nanopartículas bimetálicas (Ni-Co) incorporadas a nanofibras de carbono electrohiladas (CNF) como un contraelectrodo (Tabla 3, entrada 4). En este estudio, el PCE de DSSC estaba más cerca de la energía de conversión de potencia del contraelectrodo ensamblado con Pt estándar. Por lo tanto, los autores propusieron que los CNF incorporados en nanopartículas de Ni-Co se pueden aplicar como un contraelectrodo alternativo rentable para DSSC (Rameez et al., 2016).

En 2015, Saranya y col., estudiaron las nanofibras de carbono (CNF) bimetálicas bimetálicas (Fe – Ni) abundantes en la Tierra para su uso potencial como contraelectrodos (Tabla 3, entrada 5). Estas fibras electrohiladas tenían una eficiencia de conversión de potencia (PCE), casi comparable a la misma fabricada con platino estándar; debido a la gran superficie y orientación aleatoria de los CNF's; así como una morfología porosa interconectada con estructura grafitada que también mejoró el contacto con una gran cantidad de electrolito líquido iónico (Saranya et al., 2015).

Los elementos de tierras raras también se han utilizado para la fabricación de nanofibras electrohiladas utilizadas como CE, se utilizan nanofibras Ru (III) que consisten en granos de tamaño nanométrico en lugar del típico contraelectrodo Pt para DSSC (Tabla 3, entrada 6). Estas nanofibras se fabricaron mediante electrohilado seguido de post-calcinación y reducción de hidrógeno. Las nanofibras Ru resultantes exhiben propiedades de rendimiento fotovoltaico mejorado, como resistencia a la transferencia de carga más baja. ($12.5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$), mayor densidad de corriente de cortocircuito ($14.77 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), y PCE más alto (6.23%) que es comparable a un contraelectrodo Pt comercial. El rendimiento fotovoltaico mejorado del contraelectrodo en el DSSC se atribuyó a los efectos combinados del tamaño de grano pequeño, lo que resultó en una gran cantidad de sitios electroquímicos, una alta conductividad eléctrica que conduce a una actividad electrocatalítica mejorada y una estructura de red única que permitió una rápida transferencia de electrones y una rápida difusión del electrolito (An et al., 2016). La eficiencia obtenida por la nanofibra Ru (II) es mayor que la película Ru estudiada en 2012 por J. Han et al., ya que esta película mostró una eficiencia del 3.40% (Jin et al., 2014).

Las partículas de sulfuro de níquel cobalto (NiCo_2S_4 , NCS) se prepararon mediante la sulfuración de nanofibras electrohiladas de NiCo_2O_4 (NCO) (Tabla 3, entrada 7). El sulfuro bimetalico se usó como CE para DSSC y exhibió un excelente PCE de 7.12%, que es mayor que las células solares sensibilizadas por colorante que usan NCO (5.24%) y Pt CEs (7.05%). La caracterización electroquímica sistemática sugiere que este rendimiento sobresaliente de NCS podría estar relacionado con la capacidad electrocatalítica mejorada y la conductividad eléctrica. Los autores coincidieron en que, debido a la síntesis de bajo costo y al excelente rendimiento electroquímico, el contraelectrodo NCS tiene un gran potencial para aplicaciones en células solares sensibilizadas por colorante (Zhang et al., 2017).

Otro ejemplo del uso de elementos de tierras raras en la fabricación de DSSC son las nanofibras compuestas porosas de cobre disulfuro de indio dopado con cobre /disulfuro ($\text{p-GN @ CuInS}_2/\text{C}$) (Tabla 3, entrada 8). Una célula solar sensibilizada por colorante ensamblada usando las nanofibras $\text{p-GN @ CuInS}_2/\text{C}$ como el contraelectrodo (CE) entregó una eficiencia de conversión fotoeléctrica de 7.23%, que fue mayor que la eficiencia de los DSSC ensamblados, usando las muestras sin grafeno (6.48 %) y con las nanofibras CuInS_2/C

(5,45%). También fue mucho más alto que el DSSC con un Pt CE (6.34%). El excelente rendimiento fotoeléctrico del p-GN @ CuInS₂/C CE se atribuyó a su estructura porosa jerárquica especial, que facilitó la permeación de los electrolitos líquidos y proporcionó sitios catalíticos activos adicionales para la reacción de oxidación del electrolítico (I^-/I^{3-}). El dopaje de óxido de grafeno reducido (RGO) resultó en el crecimiento bien disperso de nanocristales de CuInS₂ en las nanofibras de carbono, lo que aumentó aún más el número de sitios catalíticos activos y promovió la transferencia de electrones y iones (He et al., 2016).

Aboagye y col. (2015) (Tabla 3, entrada 9), informó un vidrio conductor transparente de óxido de estaño dopado con fluoruro (FTO) con una capa delgada de platino (Pt), que se estudió como un contraelectrodo. El uso generalizado de Pt como contraelectrodo en DSSC se debe a su capacidad catalítica para la reducción de I^{3-} en el electrolito. Pt puede verse afectado por la naturaleza corrosiva de la pareja redox I^-/I^{3-} , lo que lo convierte en un candidato menos deseable para su uso en la fabricación a escala industrial. Para mejorar el sistema, se prepararon nanofibras de carbono con nanopartículas de Pt unidas a la superficie mediante estabilización y carbonización de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN) electrohiladas (Tabla 2, entrada 9). En comparación con el contraelectrodo convencional, el carbono-Pt CE exhibió un voltaje de circuito abierto (Voc) mayor, además, los DSSC electrohilados demostraron excelentes eficiencias de conversión de energía solar en el rango de 7% a 8% (Aboagye et al., 2015).

Finalmente, se usó un compuesto de nanotubos / nanofibras de carbono incorporado en níquel (Ni-CNT-CNF) como una alternativa de bajo costo a Pt como contraelectrodo (CE) para células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) (Tabla 3, entrada 10). Las mediciones basadas en la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) mostraron que la resistencia de transferencia de carga (Rct) del electrodo compuesto Ni-CNT-CNF fue de $0,71 \Omega \cdot \text{cm}^2$, muy inferior a la del electrodo Pt ($1,81 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Un valor tan bajo de Rct indicó que el compuesto Ni-CNT-CNF tenía una actividad catalítica más alta que el Pt CE tradicional. Al mezclar con CNTs y nanopartículas de Ni, la resistencia en serie (Rs) del electrodo Ni-CNT-CNF se midió a $5.96 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que estaba cerca de las Rs de $5.77 \Omega \cdot \text{cm}^2$ del electrodo Pt. Los DSSC basados en los CE compuestos de Ni-CNT-CNF produjeron una eficiencia del 7,96% con una densidad de corriente de cortocircuito (Jsc) de $15,83 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,

voltaje de circuito abierto (Voc) de 0,80 V y un factor de llenado (FF) de 0.63, que era comparable al dispositivo basado en Pt, que exhibía una eficiencia de 8.32% con Jsc de 15.01 mA·cm⁻², Voc de 0.83 y FF de 0.67 (Joshi et al., 2012).

Tabla 3. Comparación de características de nanofibras electrohiladas para contraelectrodos.

Entrada	Composición	Condiciones de Experimento	Voc ¹ (V)	Jsc ² (mA/cm ²)	FF ³	η ⁴ (%)	Ref.
1	Co-TiC	Solución: PVP, HAc, EtOH, Ti(Iso), Co(CH ₃ COOH) ₂ Voltaje: 18 kV	0.758	9.98	0.50	3.8	(Yousef et al., 2017)
2	Cu ₂ ZnSnS ₄	Solución: PVP, CA, EtOH, M ⁺² Cl ₂ , M= Cu, Zn; SnCl ₄ ·5H ₂ O, CH ₄ N ₂ S. Voltaje: 15 kV Rango: 1.0 mL/h	0.57	8.42	0.65	3.90	(Mali et al., 2014)
3	TiC-CNFs	Solución: TiC, PAN, DMF. * Voltaje: 20 kV Rango: 0.5 mL/h	0.72	9.71	0.64	4.5	(Saranya et al., 2016)
4	Ni-Co-CNFs	Solución: PAN, DMF, M ⁺² (CH ₃ COOH) ₂ . M= Co, Ni * Voltaje: 20 kV Rango: 0.5 mL/h	0.73	9.78	0.64	4.66	(Ramirez et al., 2016)
5	Fe-Ni-CNFs	Solución: PAN, DMF, Ni(CH ₃ COOH) ₂ , Fe(NO ₃) ₂ * Voltaje: 25 kV Rango: 0.5 mL/h	0.72	10.1	0.65	4.7	(Saranya et al., 2015)

6	Ru	Solución: PAN, DMF, RuCl ₃ ·xH ₂ O. *	0.70	14.77	0.60	6.23	(An et al., 2016)
		Voltaje: 13 kV					
		Rango: 0.03 mL/h					
7	NiCo ₂ S ₄	Solución: M ⁺² (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O, M= Ni, Co DMF, PAN. *	0.70	17.06	0.60	7.12	(Zhang et al., 2017)
		Voltaje: 15 kV					
8	Gr- CuCl ₂	Solución: PAN, CuCl ₂ , InCl ₃ , CH ₄ N ₂ S, CHCl ₃ , DMF. *	0.69	17.53	0.59	7.23	(He et al., 2016)
		Voltaje: 19 kV					
		Rango: 0.2 mL/h					
9	C-Pt	Solución: PAN, DMF, H ₂ PtCl ₆ , HCOOH	0.83	13.92	0.65	7.5	(Aboagye et al., 2015)
		Voltaje: 15 kV					
		Rango: 1.0 mL/h					
10	Ni-C	Solución: PAN, DMF, Ni (AcAc) ₂	0.80	15.83	0.63	7.96	(Joshi et al., 2012)
		Distancia: 20 cm					
		Voltaje: 18 kV					

¹ voltaje de circuito abierto; ² densidad de corriente de corto circuito; ³ factor de llenado; ⁴ eficiencia; * distancia: 15 cm

2.4.3. Electrolito

Los electrolitos líquidos se emplean con mayor frecuencia en DSSC. Sin embargo, hay inconvenientes en su uso. El derrame del líquido es especialmente importante y, por lo tanto, se debe tener mayor cuidado en el sello hermético de la célula solar. Una ruta alternativa a este tipo de electrolito son los electrolitos sólidos como los polímeros, aunque tienen la desventaja de una baja eficiencia debido a la menor inyección de electrones (Cavaliere et al., 2011).

Los electrolitos en un estado cuasi sólido son otra alternativa para el reemplazo en DSSC. En estudios recientes, las nanofibras electrohiladas se han utilizado como una alternativa para los electrolitos cuasi sólidos (Figura 9). Estas investigaciones han arrojado resultados de altas eficiencias que pueden competir con las eficiencias de los electrolitos líquidos, además de ser electrolitos más estables, porque evitan varios problemas potenciales, como el sellado complicado y la no volatilización de los DSSC; contrario al componente líquido (Dissanayake, et al., 2016).

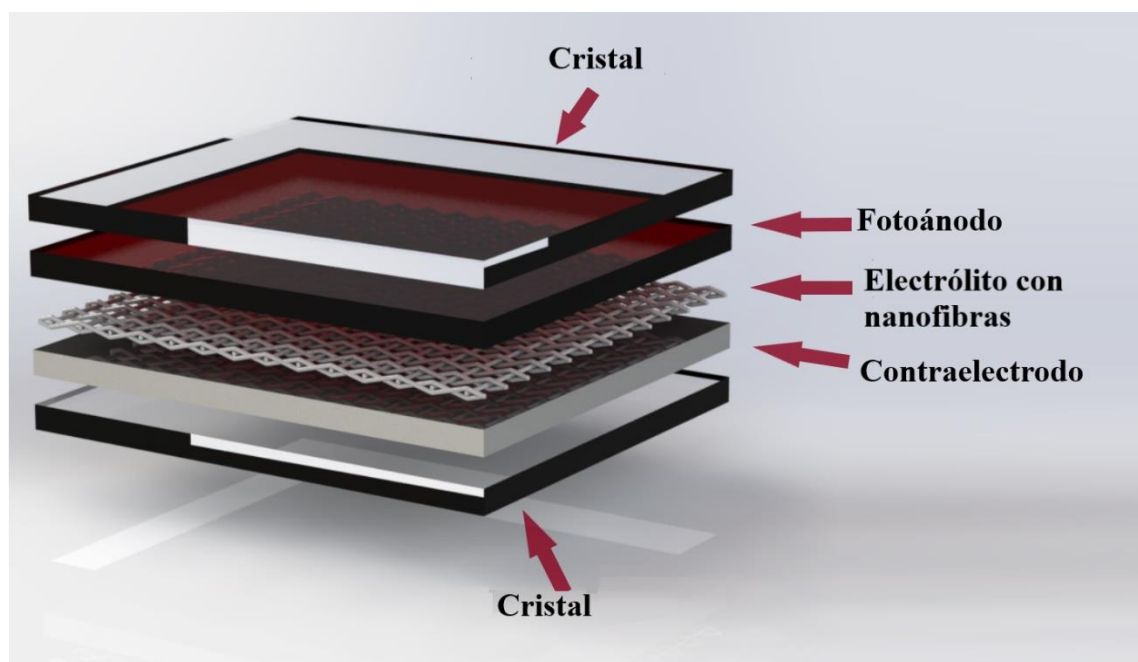


Figura 9. Contraelectrodo con nanofibras electrohiladas en una DSSC.

La Tabla 4 presenta una comparación de electrolitos basados en nanofibras electrohiladas, y se presentan su composición, condiciones experimentales para el electrohilado y los principales resultados. Las nanofibras se muestran en orden ascendente de eficiencia (Bandara et al., 2018; M. A. K. L. Dissanayake et al., 2014; Fathy et al., 2016; Murugadoss, Arunachalam, Elayappan, & Angaiah, 2018; Park et al., 2011; Sahito, Ahmed, Khatri, Sun, & Jeong, 2017; Seo et al., 2011; Sethupathy, Pandey, & Manisankar, 2014; Weerasinghe, Dissanayake, & Senadeera, 2017; Zhao, Jin, Park, & Gu, 2014).

En 2014, M. Sethupathy y col. 53, crearon un DSSC con un electrolito polimérico basado en una mezcla de PVDF [poli (fluoruro de vinilideno)] y poliacrilonitrilo (PAN) (Tabla 4, entrada 1), y aunque su eficiencia fue solo del 3.09%, lograron un voltaje de circuito

abierto (Voc) de 0.74 V, similar al voltaje de electrolitos informado anteriormente basado en PVDF. Además, la porosidad de la nanofibra y la conductividad iónica fue del 83,6% y $6.12 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Weerasinghe y col. (2017), elaboraron un electrolito cuasi-sólido utilizando nanofibras de acetato de celulosa (CA) (Tabla 4, entrada 2), que mostró una eficiencia del 4.0%. Además, estas nanofibras de CA son biodegradables; Una característica que debe tenerse en cuenta para futuras aplicaciones medioambientales o biomédicas (Weerasinghe et al., 2017).

En 2014, X.G. Zhao y col. utilizaron nanofibras electrohiladas de óxido de silicio (IV) SiO_2 (Tabla 3, entrada 3) como electrolito. Aunque en este caso la eficiencia de conversión de energía solo alcanzó el 4.85%, se observó una alta corriente de cortocircuito de 13.63 mA/cm^2 , así como una alta estabilidad interfacial entre el electrolito polimérico y los electrodos semiconductores (Zhao et al., 2014). Como se mencionó anteriormente, los compuestos PAN electrohilados también se han utilizado en electrolitos para DSSC. En 2014, Dissanayake y col. crearon un electrolito en un estado casi sólido, utilizando nanofibras PAN electrohiladas sumergidas en una solución que contiene yoduro de potasio (KI), carbonato de propileno (PC) y yodo (I_2) (Tabla 4, entrada 4), con una eficiencia de conversión de energía de 5.2 % (M. A. K. L. Dissanayake et al., 2014).

En un esfuerzo por mejorar el rendimiento de los DSSC, los compuestos electrohilados de fluoruro de poli (vinilideno) (PVDF) se han utilizado como un electrolito cuasi sólido (Tabla 4, entrada 7). S. Park y col. (2011), informaron dos variaciones de nanofibras que estaban hechas de PVDF hexafluoropropileno (PVDF-HFP) y PVDF-HFP / poliestireno (PS) (Park et al., 2011). El propósito era comparar el efecto de cada compuesto en el DSSC. Para los dos tipos de nanofibras, se emplearon diferentes relaciones de peso. Como conclusión, se observó que las variaciones en la proporción y composición de las nanofibras no influyeron en la conductividad iónica, la absorción, la porosidad y el rendimiento fotovoltaico. Sin embargo, las nanofibras PVDF-HFP / PS (Tabla 4, entrada 7) mostraron una mejor eficiencia del 5.75%, en comparación con el compuesto sin poliestireno 5.39%.

La eficiencia obtenida en las nanofibras PVDF-HFP (Tabla 4, entrada 7) por S. Park y col. 59, es similar a la eficiencia mostrada por Bandara y col. (2018) (Tabla 4, entrada 5) de 5.36% usando el mismo compuesto años después (Bandara et al., 2018). En este estudio, se realizó un análisis de cristalinidad de la nanofibra de PVDF utilizando termogramas de calorimetría de barrido de difracción (DSC), donde se observó una disminución del 14% en la cristalinidad en comparación con PVDF, sin ser electrohilado.

En otro estudio realizado por S.J. Seo y col. (2011), se preparó un electrolito en un estado cuasi sólido a base de nanofibras de poli (óxido de fenileno)/poli (acrilatado) bicarbonatadas (BPPO) (Tabla 3, entrada 6), fabricando así una membrana de polímero no fluorada. El objetivo de usar BPPO fue observar los cambios en la eficiencia del DSSC debido al aumento en la basicidad de Lewis de la estructura de BPPO. Como resultado, se obtuvo una eficiencia de conversión de energía del 5.4% (Seo et al., 2011).

V. Murugadoss y col. (2018), mejoraron las nanofibras de PAN mediante la adición de nanopartículas de sulfuro de cobalto (Tabla 4, entrada 8), con este electrolito se logró una eficiencia del 7,41%. Esto se debe al aumento de la conductividad iónica y a la gran área interfacial para la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito (Murugadoss et al., 2018).

M. Fathy y col. (2016), crearon membranas electrohiladas para electrolitos cuasi-sólidos basados en PVDF con poli (acrilato de metilo) (PMMA) y polietilenglicol (PEG) (Tabla 3, entrada 9). Se comparó la relación en peso de las soluciones PMMA-PVDF y PMMA-PVDF / PEG. La solución PMMA-PVDF / PEG fue la más eficiente al 7%; adicionalmente, se obtuvo una conductividad iónica de $3.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Otro factor que se modificó significativamente con la presencia de PEG en la solución de PMMA-PVDF fue el diámetro promedio de la fibra; que disminuyó de 500 nm a 223 nm (Fathy et al., 2016).

Continuando con compuestos electrohilados basados en PVDF, I.A. Sahito y col. (2017), agregaron una sal de cloruro de litio (LiCl) para aumentar la movilidad de los iones en el tinte sensibilizador en DSSC (Tabla 3, entrada 10) (Sahito et al., 2017). El electrolito compuesto de PVDF-LiCl produjo un aumento considerable en la eficiencia del DSSC con un valor del 8,73%, que es la mayor eficiencia reportada para un electrolito basado en

nanofibras electrohiladas. En conclusión, las nanofibras de PVDF-LiCl (Tabla 4, entrada 10) mostraron la mejor eficiencia de todas las nanofibras discutidas. Además, la conductividad exhibida por estas nanofibras es más relevante en el componente electrolítico, p. PVDF-PAN mostró una conductividad de $6.12 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ mientras que las nanofibras de PAN fueron solo $3.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En comparación, la conductividad reportada para un electrolito polimérico convencional es $7.37 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Khanmirzaei, Ramesh, & Ramesh, 2015). Estos datos sugieren que las nanofibras PVdF-PAN mostraron una mejor conductividad que los electrolitos convencionales, facilitando la transferencia de electrones a través del DSSC.

Tabla 4. Comparación de las características de nanofibras electrohiladas para electrolitos.

Entrada	Composición	Condiciones de Experimento	Voc ¹ (V)	Jsc ² (mA/cm ²)	FF ³	η ⁴ (%)	Ref.
1	PVdF-PAN	Solución: PVDF, PAN, (CH ₃) ₂ CO, DMF. * Voltaje: 20 kV Rango: 1.5 mL/h	0.74	6.20	0.65	3.09	(Sethu pathy et al., 2014)
2	CA	Solución: CA, DMSO, (CH ₃) ₂ CO. Distancia: 10 cm Voltaje: 10 kV Rango: 2 mL/h	0.699	9.83	0.58	4.0	(Weera singhe et al., 2017)
3	SiO ₂	Solución: TEOS, PVP, HAc, EtOH. * Voltaje: 20 kV Rango: 0.1 mL/min	0.60	13.63	0.59	4.85	(Zhao et al., 2014)
4	PAN	Solución: PAN, DMF. Voltaje: 8 kV Rango: 2 mL/h	0.67	13.31	0.59	5.3	(M. A. K. L. Dissanayake et al., 2014)

5	PVdF-HFP	Solución: PVDF– HFP, DMF.	0.69	11.8	0.65	5.3 6	(Banda ra et al., 2018)
		Distancia: 6.5 cm					
		Voltaje: 10 kV					
		Rango: 1 mL/h					
		Solución: BPPO, Et(OH), NMP.					
6	BPPO	Distancia: 10 cm	0.70	0.58	0.58	5.4	(Seo et al., 2011)
		Voltaje: 16 kV					
		Rango: 1.8 mL/min					
7	PVDF– HFP/PS	Solución: PVDF– HFP, PS, DMF. *	0.76	11.6	0.66	5.7 5	(Park et al., 2011)
		Voltaje: 14 kV					
		Rango: 2 mL/h					
8	PAN-CoS	Solución: CoCl ₂ ·6H ₂ O, L-cys, H ₂ O _d , PAN, DMF.	0.72	14.29	0.72	7.4 1	(Muru gaddoss et al., 2018)
		Distancia: 12 cm					
		Voltaje: 18 kV					
		Rango: 0.5 mL/h					
9	PMA- PVDF/PEG	Solución: PMA, PVDF, PGE, DMF, (CH ₃) ₂ CO. *	0.93	17.22	0.66	8.2 3	(Fathy et al., 2016)
		Voltaje: 20 kV					
		Rango: 0.5 mL/h					
10	PVDF-LiCl	Solución: PVDF, DMF, (CH ₃) ₂ CO, LiCl.*	0.746	14.31	0.82	8.7 3	(Sahito et al., 2017)
		Voltaje: 12 kV					

¹ voltaje de circuito abierto; ² densidad de corriente de corto circuito; ³ factor de llenado; ⁴ eficiencia; *distancia: 15 cm

La Figura 10 resume la posición donde se pueden ubicar las nanofibras electrohiladas para reemplazar algunos componentes en DSSC. Se puede observar el flujo de electrones a medida que se mueven a través del DSSC, y este movimiento es facilitado por las nanofibras.

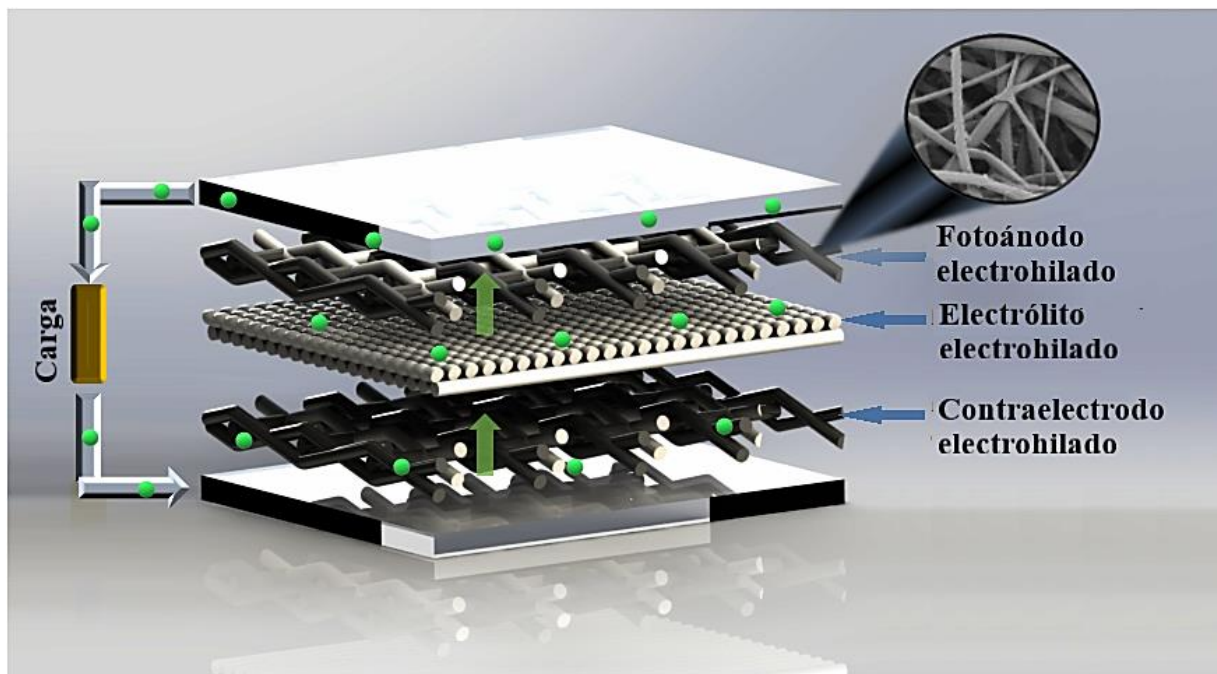


Figura 10. Posición de nanofibras electrohiladas en DSSC (fotoánodo, electrolito y contraelectrodo) (basado en Laudenslager, Scheffler, & Sigmund, 2010).

III. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

3.1. Objetivo General

Sintetizar nanofibras de PCL con un complejo de Rutenio (II) -1,10-Fenantrolina (Ru-1) para su uso como contra electrodo en celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC). Logrando con este tipo de contra electrodos una mayor eficiencia de conversión de energía, debido la utilización de un material con mayor conducción eléctrica y teniendo mayor área superficial.

3.2. Objetivos específicos

- Realizar una recopilación teórica sobre fibras de electrohilado utilizadas en celdas solares sensibilizadas con tinte.
- Síntesis y caracterización por técnicas espectroscópicas del complejo de Ru-1
- Encontrar la formulación y condiciones de electrohilado óptimas para la fabricación de microfibras de PCL/Complejo de Ru-1
- Caracterizar los grupos funcionales de las fibras PCL/Ru-1 a través de la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier.
- Calcular el porcentaje de porosidad y tamaño promedio de poro con la microscopia electrónica de barrido.
- Caracterizar la estabilidad térmica a través del análisis termogravimétrico.
- Caracterizar los cambios de transición de temperatura a través de la calorimetría diferencial de barrido.

IV. HIPÓTESIS

Las fibras electrohiladas de poli (caprolactona)/Ru-1 poseen las características térmicas y morfológicas adecuadas para ser utilizadas en el fotoánodo de una celda solar sensibilizadas con tinte.

V. MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1 Materiales

Poli (caprolactona) ($C_6H_{10}O_2$)_n (PCL, PM = 80,000, Sigma Aldrich), Cloroformo, fueron utilizados como se recibieron.

La síntesis de los complejos de rutenio se realizó en una caja de guantes con argón o utilizando técnicas de Schlenk. Los reactivos comercialmente disponibles 1,10-fenantrolina se usaron tal como se recibieron de Aldrich Chemical. $[Ru(p\text{-cimen})Cl_2]_2$ se preparó mediante procedimientos publicados. Los espectros de RMN se registraron a 400 MHz con el espectrómetro Bruker Avance III a 30°C, a menos que se especifique lo contrario. Los cambios químicos de RMN 1H y ^{13}C se informan en ppm con referencia a residuos resonancias solventes (1H NMR: 7.24 para $CHCl_3$ en $CDCl_3$, 2.50 para DMSO d_6) ^{13}C $\{^1H\}$ NMR: 77.23, 39.52 respectivamente). Las constantes de acoplamiento J se dan en hercios (Hz). Los datos de espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) se obtuvieron en un instrumento micrOTOF-Q III MS con ionización por electrospray utilizando formiato de sodio como calibrante (Bennett, M. A.; Smith, 1974).

5.2. Síntesis del complejo $[RuCl(p\text{-cimen})(fna)]Cl$

A una solución de 1,10-fenantrolina (0.035 gr, 0.1942 mmol) en metanol, se añadió $[RuCl_2(p\text{-cimen})]_2$ (0.059 gr, 0.0971 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. La solución amarillo-roja se evaporó al vacío, se lavó (3 x 10 mL) con hexano y se secó al vacío para proporcionar un sólido amarillo. Rendimiento: (0.076 g, 80.5%). 1H RMN (400 MHz, DMSO d_6): δ 0.90 (d, J = 6.8 Hz, 6H), 2.17 (s, 3H), 2.62 (sept, J = 6.8 Hz, 1H), 6.14 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 6.38 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 8.16, 5.24 Hz, 2H), 8.3 (s, 2H), 8.94 (d, J = 7.72 Hz, 2H), 9.99 (d, J = 5 Hz, 2H) ppm. ^{13}C $\{^1H\}$ (101 MHz, DMSO d_6) δ : 18.1, 21.6, 30.3, 83.7, 85.9, 102.0, 103.9, 126.3, 127.4, 129.0, 138.7, 145.0, 156.0. UV-Vis (DMSO, 5×10^{-4} M), λ 320 nm, ϵ 25,150 L cm⁻¹ mol⁻¹, λ 317 nm, ϵ 17,080 L cm⁻¹ mol⁻¹. HRMS (ESI-TOF) m/z : $[M - Cl]^+$ calculado para $C_{22}H_{22}ClN_2Ru$ 451.0510; Encontrado: 451.0502.

5.3 Síntesis de las nanofibras electrohiladas

Para la síntesis de la solución polimérica, se añadió 10 % peso de PCL en cloroformo y se agito magnéticamente. Una vez disuelto el polímero, se agregó el complejo de Ru (II) a la solución, se agito por al menos 1 hora hasta obtener una mezcla homogénea. Se realizaron dos muestras distintas con concentraciones de 1.0 y 0.1 % peso de complejo de Ru (II) (Figura 11).



Figura 11. Solución polimérica del complejo de Ru (II).

Para electrohilar las muestras se vertió las soluciones en una jeringa de 5ml a una distancia de 10 cm de la aguja al colector, mediante una fuente de poder se aplicó un voltaje de 20 kV con un flujo de inyección constante de 0.5 ml/min. La humedad fue monitoreada y controlada a 33% (Figura 12).



Figura 12. Complejo de Ru-1 dentro de la jeringa.

5.4. Técnicas de caracterización

Para conocer las propiedades de las nanofibras creadas se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

5.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica se obtienen resultados visuales de la morfología en la nanofibras electrohiladas. Mediante estas imágenes se estima el tamaño promedio de fibra para cada muestra, así como su estructura.

5.4.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Las temperaturas de fusión y cristalización, fueron medidas mediante Calorimetría de barrido diferencial (DSC). Esta técnica también proporciona información sobre la capacidad térmica en la transición vítrea.

5.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Este método ayuda a conocer el comportamiento de la masa en las nanofibras electrohiladas con respecto al aumento de la temperatura en un tiempo determinado. En otras palabras, nos proporciona datos acerca de la descomposición térmica de la muestra.

5.4.4 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Para la identificación de los grupos funcionales presentes en cada muestra fue utilizada la técnica de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

5.4.5 Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica comúnmente utilizada para determinar los procesos de oxidación y reducción de especies moleculares. Así como investigar la transferencia de electrones y las reacciones químicas iniciadas en este proceso.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Síntesis y caracterización del complejo de Ru-1

El complejo de Ru-1 se sintetizó de acuerdo a la ecuación 1, ² obteniendo un complejo catiónico con una geometría octaédrica alrededor del centro metálico. El compuesto es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

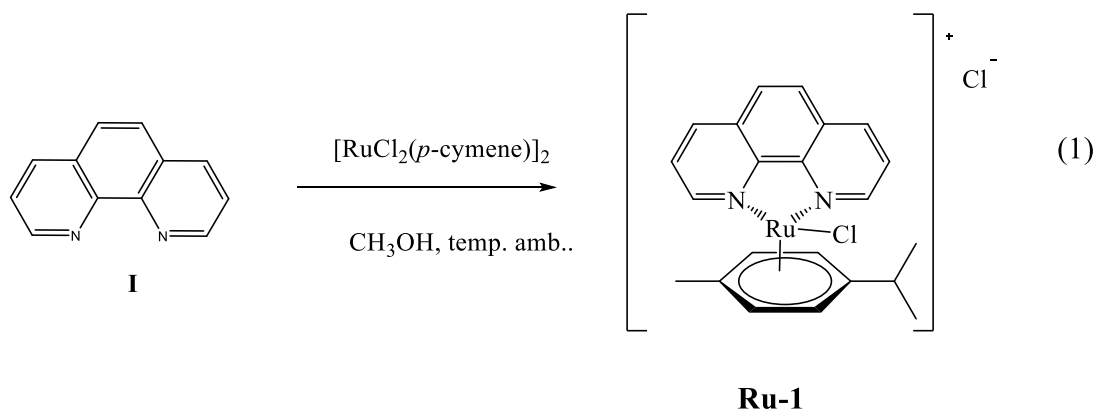


Figura 13. Síntesis y caracterización del complejo de Ru-1 (Valladolid et al., 2014).

6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Figura 14, muestra una comparación del espectro de ^1H RMN del complejo Ru-1, y el ligante 1,10-fenantrolina. En el intervalo de 7.00 a 10 ppm se observan las 4 señales del complejo de Ru (II) correspondientes al ligante, se puede observar un desplazamiento de las señales complejo a campo bajo, en comparación con el ligante libre, debido a la coordinación del centro metálico del ligante bidentado. Por otra parte, los picos correspondientes al dímero de Ru-1 (figura 15), también se desplazan a campo bajo, por efecto de la coordinación. Es importante destacar, que el aspecto del espectro se debe a la simetría del ligante, por lo tanto, no hay cambio de multiplicidad en señales del fragmento de p-cimeno, solo desplazamiento de señales a campo bajo. En ^{13}C RMN (figura 16), las señales más importantes a destacar son las correspondientes al carbono (C=N)-1,10-fenantrolina, en 156 ppm, los carbonos correspondientes al grupo isopropil y metil del fragmento de p-cimeno en 83.5 ppm y 85.8 ppm, y los carbonos aromáticos del p-cimeno en 103.97 y 102.68. En los anexos S1 y S2 se incluye la asignación completa de las señales del complejo Ru-1 (figuras 14-16), mediante

las técnicas de dos dimensiones, COSY (Figuras S3-S5), HSQC (Figuras S6-S8), y HMBC (Figuras S9-S11).

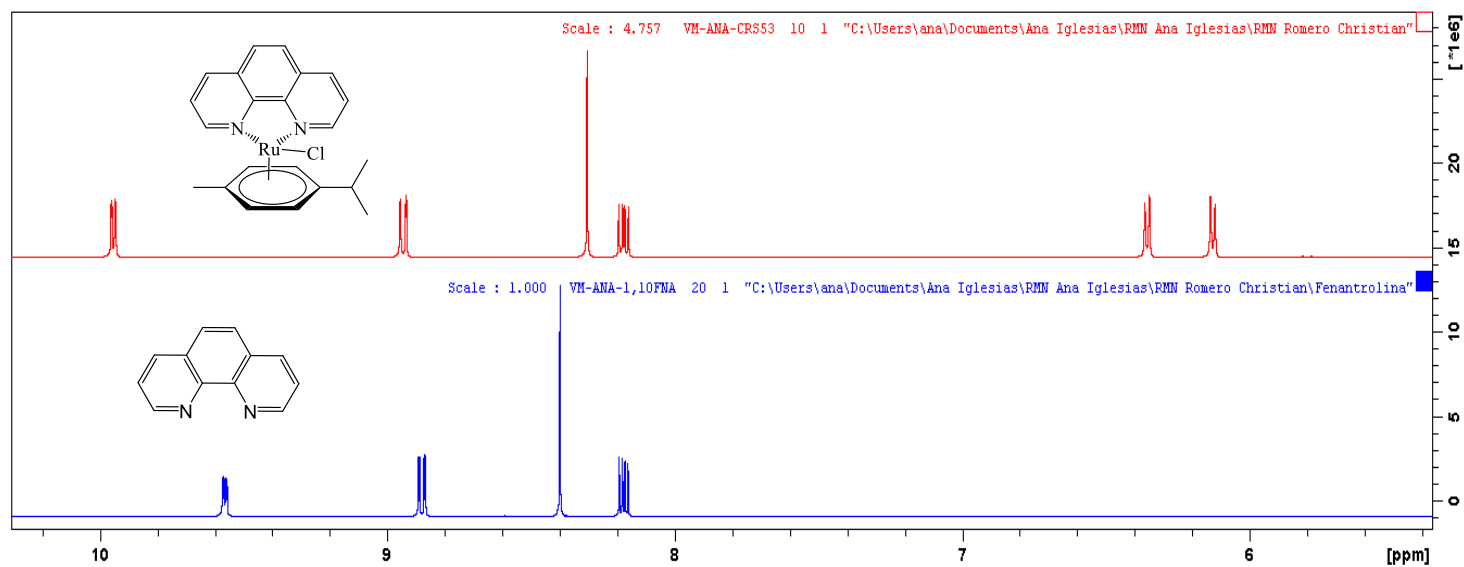


Figura 14. ^1H NMR de compuesto Ru-1 y ligando libre.

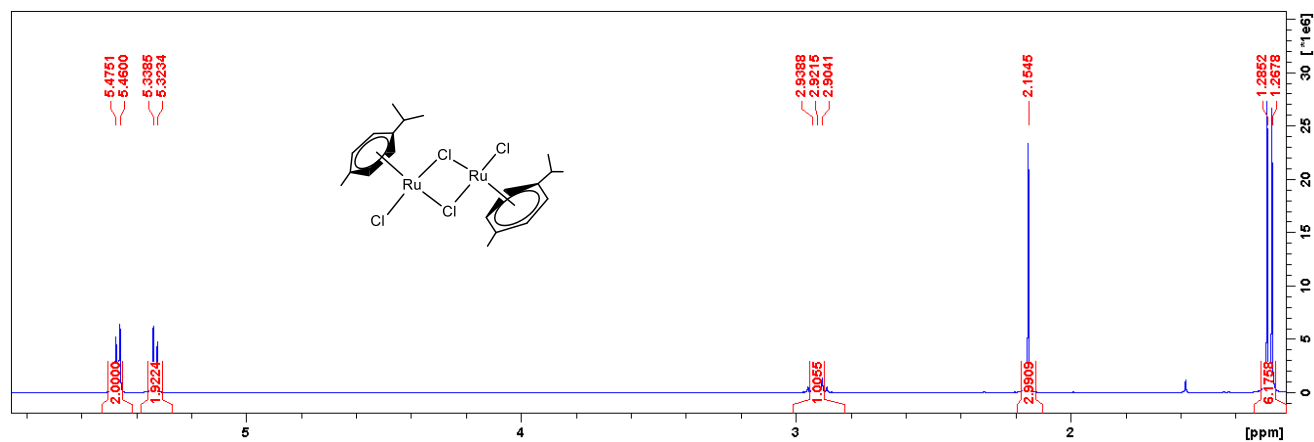


Figura 15. ^1H NMR de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$

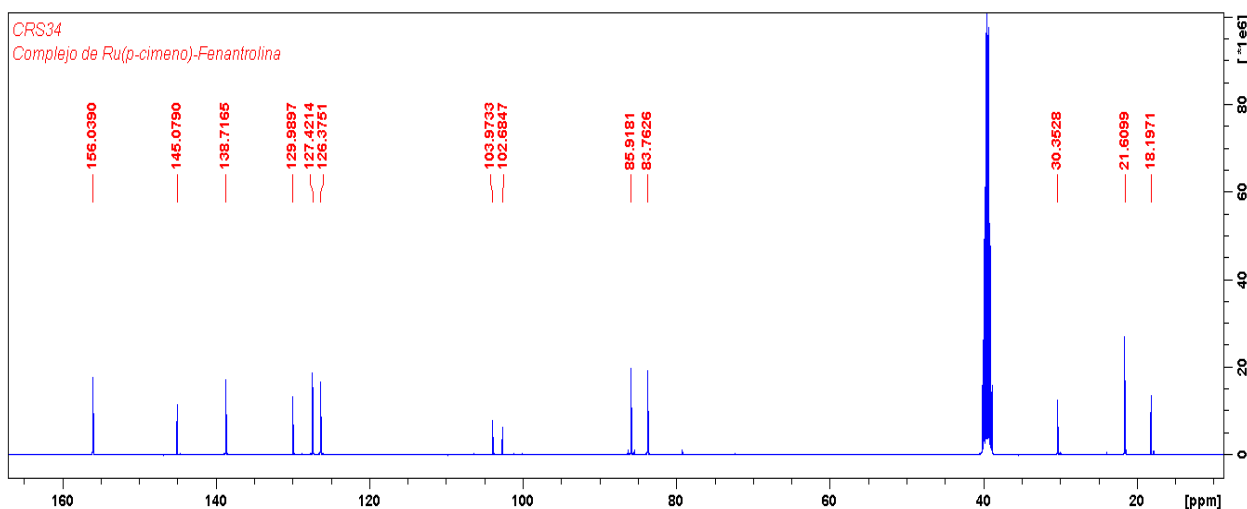


Figura 16. ^{13}C RMN de Ru-1

3.2.1. Espectroscopia UV-Vis

En el espectro de UV-Vis del complejo de Ru (II) se puede observar un único picos en 271 nm, (Figura 17), atribuido a las transiciones tipo $\pi-\pi^*$, aromáticas del anillo de fenantrolina para **Ru-1** estas bandas sufren un desplazamiento batocrómico a 302 nm, al formarse el complejo (Kaloyanov et al., 2011). En la Figura (16) se observa una nueva banda en **Ru-1** en 317 nm, la cual puede atribuirse a las transiciones tipo $d-d^*$ correspondientes al metal. También puede observarse que el complejo es hipercrómico, en comparación con el ligante libre (Ashikhmin, et al. 2017; Sadeek & El-Hamid, 2016). En el anexo se incluye el espectro UV-Vis a 0, 24, 48 y 72 horas del ligante libre y del complejo.

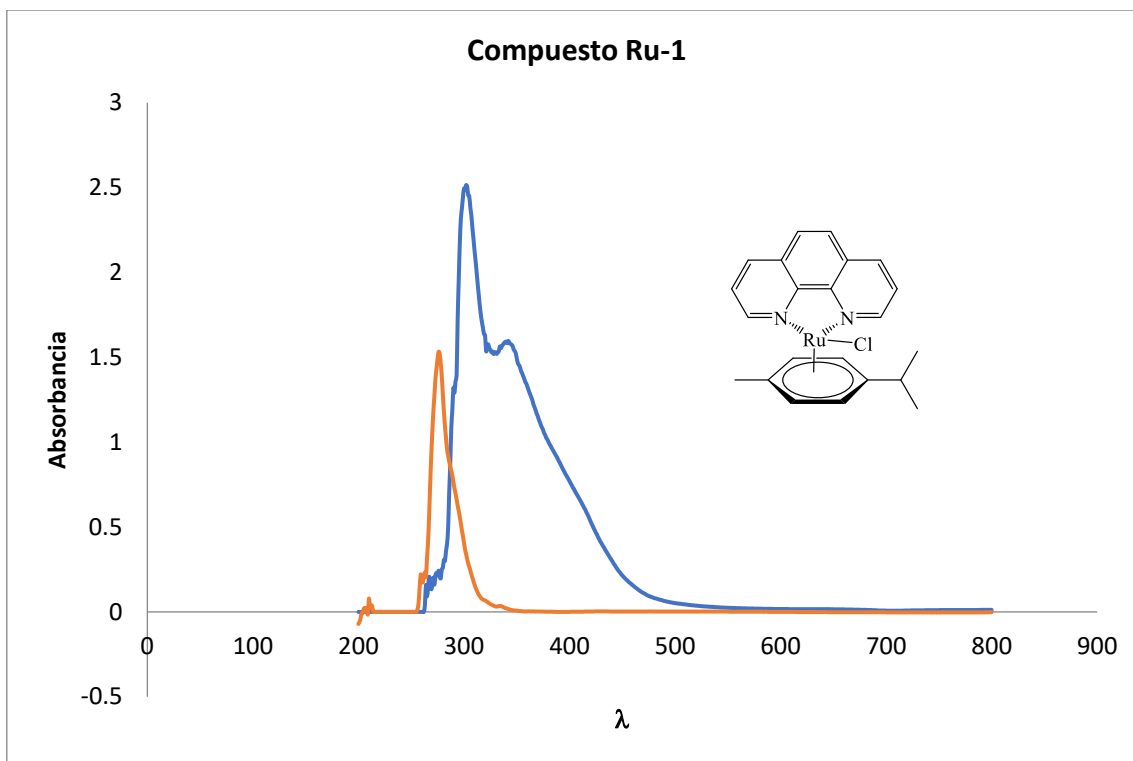


Figura 17. Comparación del espectro de UV-Vis para el complejo Ru-1, con ligando libre (rojo: ligando libre, azul: complejo)

3.2.2. Espectro de IR.

Las bandas ν (N=C) características para la fenantrolina se encuentran en 1638, 1578, y 1418 cm^{-1} , bandas adicionales en 1521 y 1431 cm^{-1} pueden atribuirse a las bandas de estiramiento de los anillos aromáticos, estas vibraciones, se desplazan $\Delta\text{ cm}^{-1}$ a números de onda menores, al coordinarse el ligante libre al centro metálico, como se observa en otras investigaciones de complejos de fenantrolina (Louis, Detoni, Carvalho, Duarte, & Antunes, 2009; Ruíz et al., 2007; Zhang et al., 2004). El espectro de fenantrolina se obtendrá en un futuro.

6.1. Electrohilado de PCL

La poli (caprolactona), es un polímero sintético de los más utilizados en las aplicaciones médicas gracias a su biocompatibilidad y lenta biodegradación. Combinando inherentes propiedades de la matriz de PCL con las características de las nanofibras resulta

un material prometedor que puede ser adecuado para diferentes aplicaciones, incluyendo las aplicaciones biomédicas y celdas solares orgánicas (Mochane et al., 2019).

Por otro lado, entre las ventajas de las estructuras nanofibrosas las cual las hacen interesantes para las celdas solares se incluyen: amplia área superficial, diámetro promedio de poro pequeño y alta porosidad (Villarreal-Gómez et al., 2016).

Con el objetivo de determinar el solvente óptimo que se va a utilizar la el electrohilado del PCL, se revisaron en la literatura diferentes solventes utilizados para la disolución del polímero, es necesario resaltar, que el objetivo principal es lograr una formación homogénea de las fibras sin la formación de bulbos, que disminuya la reproducibilidad de un futuro producto terminado.

Se ha reportado, que la morfología de las fibras electrohiladas de PCL depende del tipo de solvente utilizado, los parámetros del electrohilado, la concentración del solvente, la concentración del polímero y las diferentes proporciones de solventes utilizados para dicha disolución (Mochane et al., 2019).

Por mucho tiempo, el cloroformo ha sido el solvente más utilizado para el electrohilado de PCL, gracias a su solubilidad y la obtención de fibras con ausencia de bulbos (Enis et al., 2016). En dicho estudio, compararon el efecto de diferentes solventes como el cloroformo, ácido fórmico y ácido acético y solventes binarios como ácido fórmico/etanol, ácido fórmico/metanol, ácido fórmico/cloroformo, ácido acético/cloroformo, ácido acético/etanol, ácido acético/metanol y ácido ácido fórmico/ácido acético. Entre todos los solventes y combinaciones evaluadas descubrieron que el uso del ácido acético conducía a la formación de bulbos solamente, el ácido formico promovía la formación de fibras con bulbos y por el contrario, el cloroformo permitía la formación de fibras homogéneas sin bulbos (Enis et al., 2016)

Con respecto a las mezclas estudiadas por el grupo de Enis (2016), el ácido fórmico/cloroformo mostró la efectividad para producir fibras pequeñas de aproximadamente 500 nm, sin embargo, estas fibras presentaron bulbos. Sin embargo, el solvente binario óptimo encontrado fue ácido fórmico/ácido acético el cual ayudo a fabricar fibras a escalas nanométricas, sin embargo, se presentaron bulbos.

Gracias a estos reportes en nuestro estudio se determinó utilizar cloroformo como solvente utilizando una concentración del 10%, ya que en otros estudios de nuestro equipo de trabajo, esta concentración fue la adecuada para la formación de las fibras poliméricas (Álvarez-Suarez et al. 2020).

Por otro lado, diferentes parametros del electrohilado fueron evaluados para determinar cuales son los parámetros óptimos para la formación de las fibras. Al final, las formación de las fibras fue exitosa utilizando una potencia fija de 20 kV, un caudal de flujo de solución 0.450 mL/h constante, utilizado una aguja 22G x 40 mm, a una distancia del colector de 10 cm, bajo una temperatura ambiente en el rango de los 21 ~ 22°C, con una humedad relativa de 32 ~ 36%. Dichas condiciones fueron probadas en nuestro equipo de electrohilado previamente reportado en trabajos anteriores (Velasco-Barraza et al., 2016).

6.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Así como en este trabajo, la poli (caprolactona) se ha utilizado ampliamente como polímero base para la fabricación de fibras electrohiladas (Mochane et al., 2019), por ejemplo: se ha mezclado con quitosano, cuyas fibras resultantes son de $\sim 400 \times 10^{-3}$ nm (Fadaie et al., 2018), con óxido de zinc (ZnO), donde se obtuvieron fibras de tamaño entre $1.019\text{--}0.511 \times 10^{-3}$ nm (Prado-Prone et al., 2018), con óxido de grafeno reducido con fibras de 380–410 nm (Marrella et al., 2018), entre otros.

Las fibras obtenidas en este trabajo muestran estar distribuidas de manera aleatoria en el colector, aunque no muestran un diámetro homogéneo en el campo de visualización, no se presentan bulbos evidentes.

Las imágenes de SEM para la nanofibras, fueron obtenidas en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE).

La descripción de la morfología y diámetro de las fibras se explica a continuación:

6.2.1. Fibras de PCLc

En el caso de las fibras de poli (caprolactona) las cuales son las fibras que no han sido funcionalizadas con ningún compuesto, se puede observar que las fibras son gruesas, que a lo largo de su morfología se pueden encontrar zonas más delegadas que otras, en algunas

zonas se pueden visualizar hinchamientos, se pueden apreciar algunos bulbos, aunque no muy abundantes, fibras muy delgadas y fibras muy anchas, observando una diversidad significativa en los diámetros de las mismas (Figura 18). Sin embargo, se puede apreciar que las fibras están dispuestas de manera aleatoria y el andamio en general es una estructura tridimensional fibrosa.

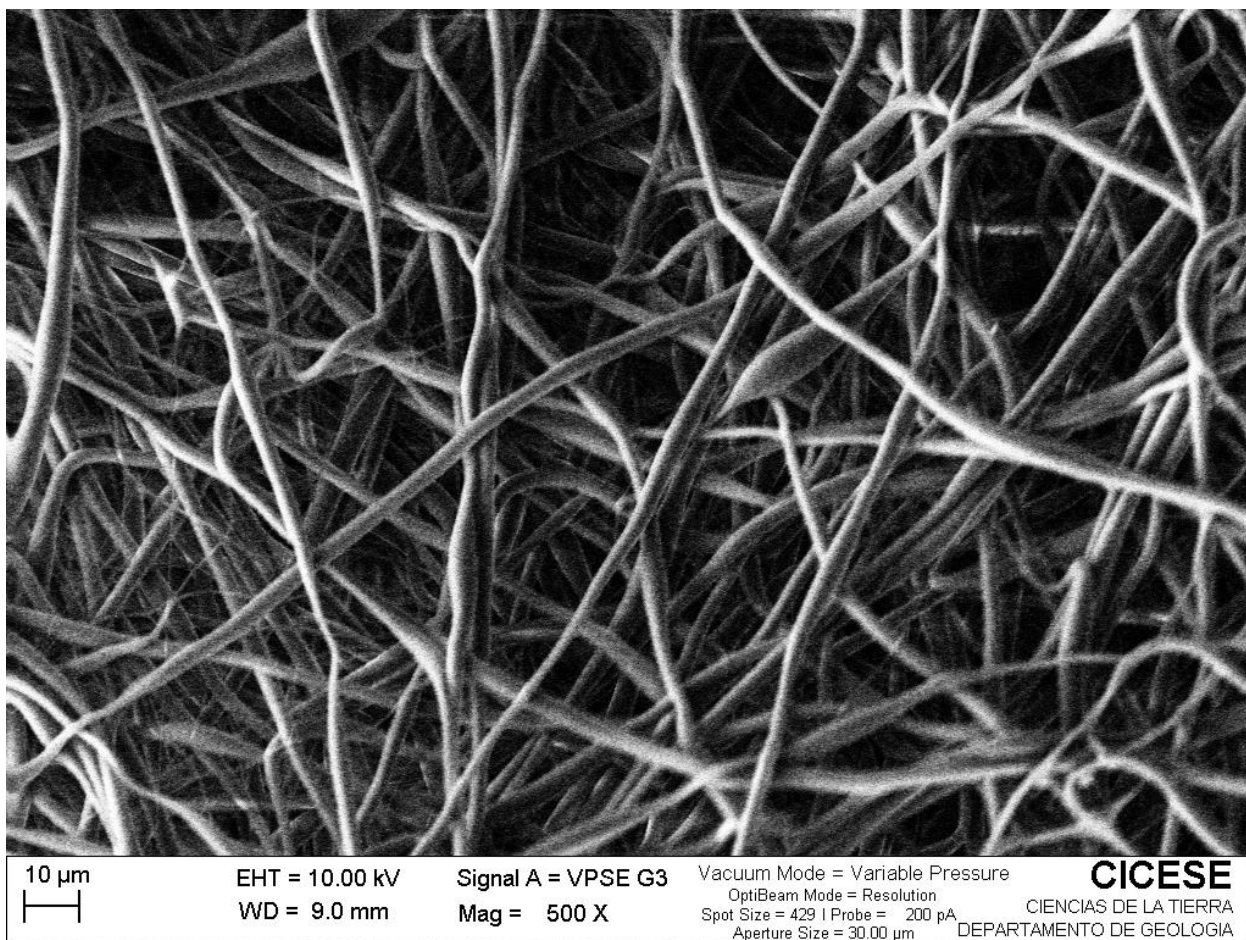


Figura 18. Micrografías SEM de nanofibras de PCL control (500 x).

Al aumentar la amplificación de la micrografía por SEM se puede observar que la superficie de las fibras de PCL es lisa y continua, sin una porosidad evidente en la superficie de las mismas, pero con ciertas irregularidades en las mismas (Figura 19).

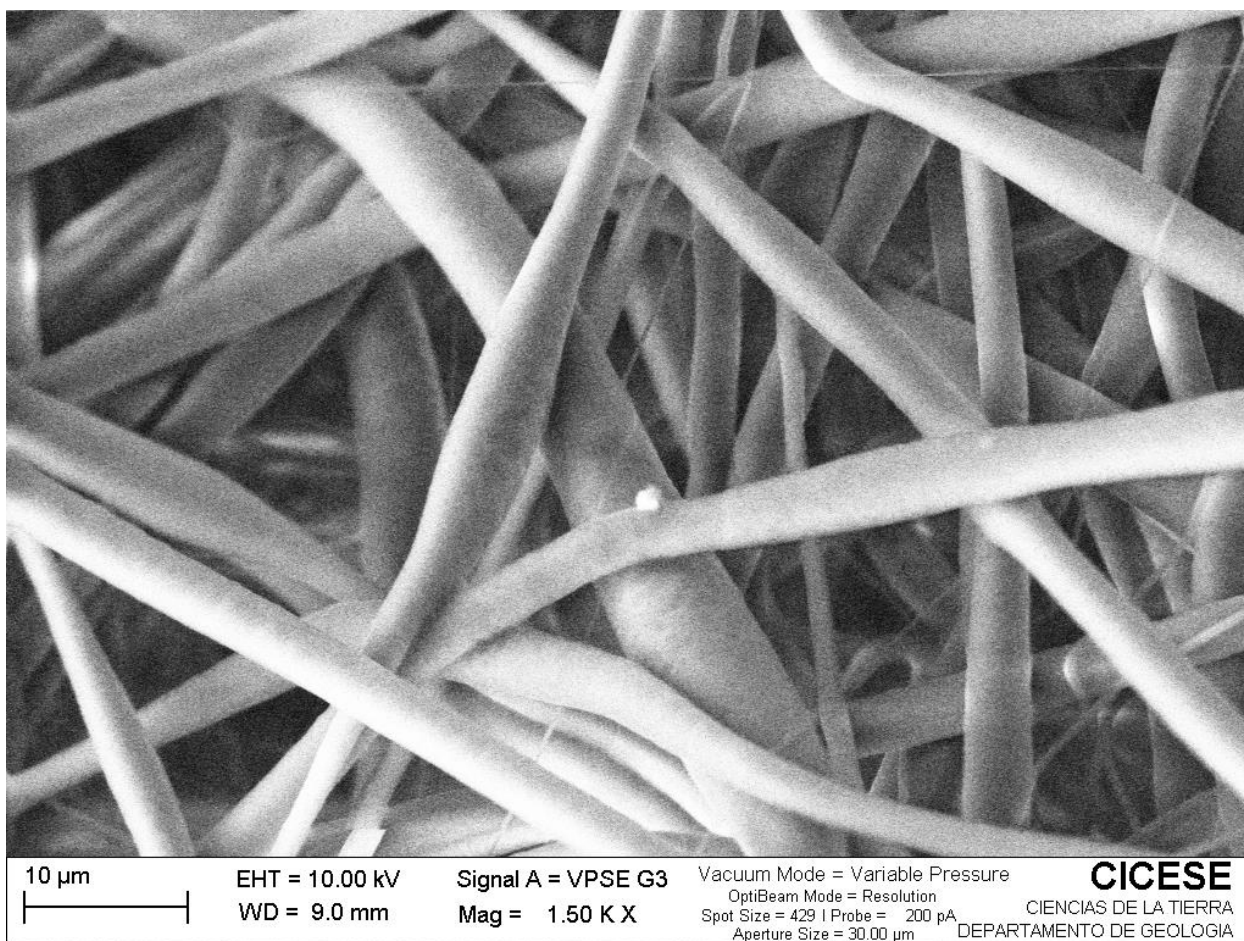


Figura 19. Micrografías SEM de nanofibras de PCL control (1500 x).

Con respecto al diámetro de las fibras, los cuales, para determinar el diámetro promedio de las fibras, se tomó en consideración la figura 18, la cual es una micrografía con amplificación de 500 x y permite medir la mayor cantidad de fibras. En esta ocasión, se realizaron 50 mediciones. Por consiguiente, el diámetro promedio de las fibras de la muestra PCLc es $14.25 \pm 7.48 \mu\text{m}$. Cuya distribución más predominante, es entre 1.94 a $9.04 \mu\text{m}$, seguido de un rango de 9.04 a $16.14 \mu\text{m}$, continuando con el rango entre 16.14 a $23.24 \mu\text{m}$, finalizando con la distribución donde existen menor cantidad de fibras, que se encuentran entre 23.24 a $30.34 \mu\text{m}$ (figura 20).

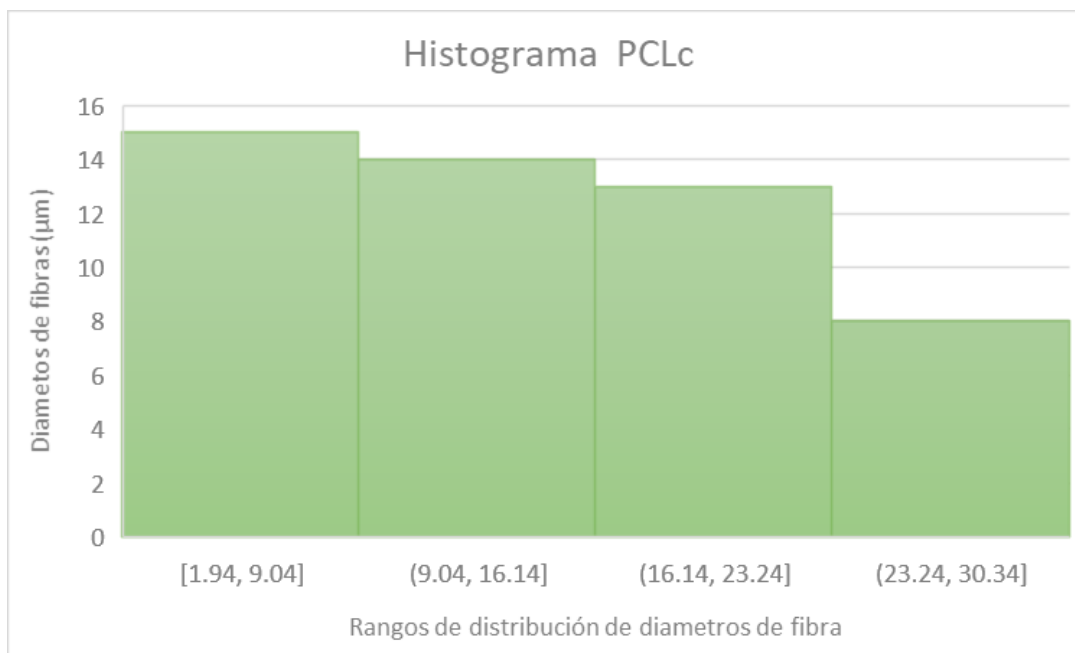


Figura 20. Histograma de PCLc. Distribución de diámetros de fibras.

6.2.2. Fibras de PCL/ Ru-1 0.1%

En el caso de las fibras PCL/Ru-1 0.1%, también se puede observar una recolección en distribución aleatoria al colector, así mismo, se puede observar una disminución en el grosor, de tal manera que las fibras ya no se aprecian hinchadas, se puede también observar una estructura tridimensional, que integran fibras delgadas homogéneas, no se aprecia presencia de bulbos ni artefactos en el andamio (Figura 21).

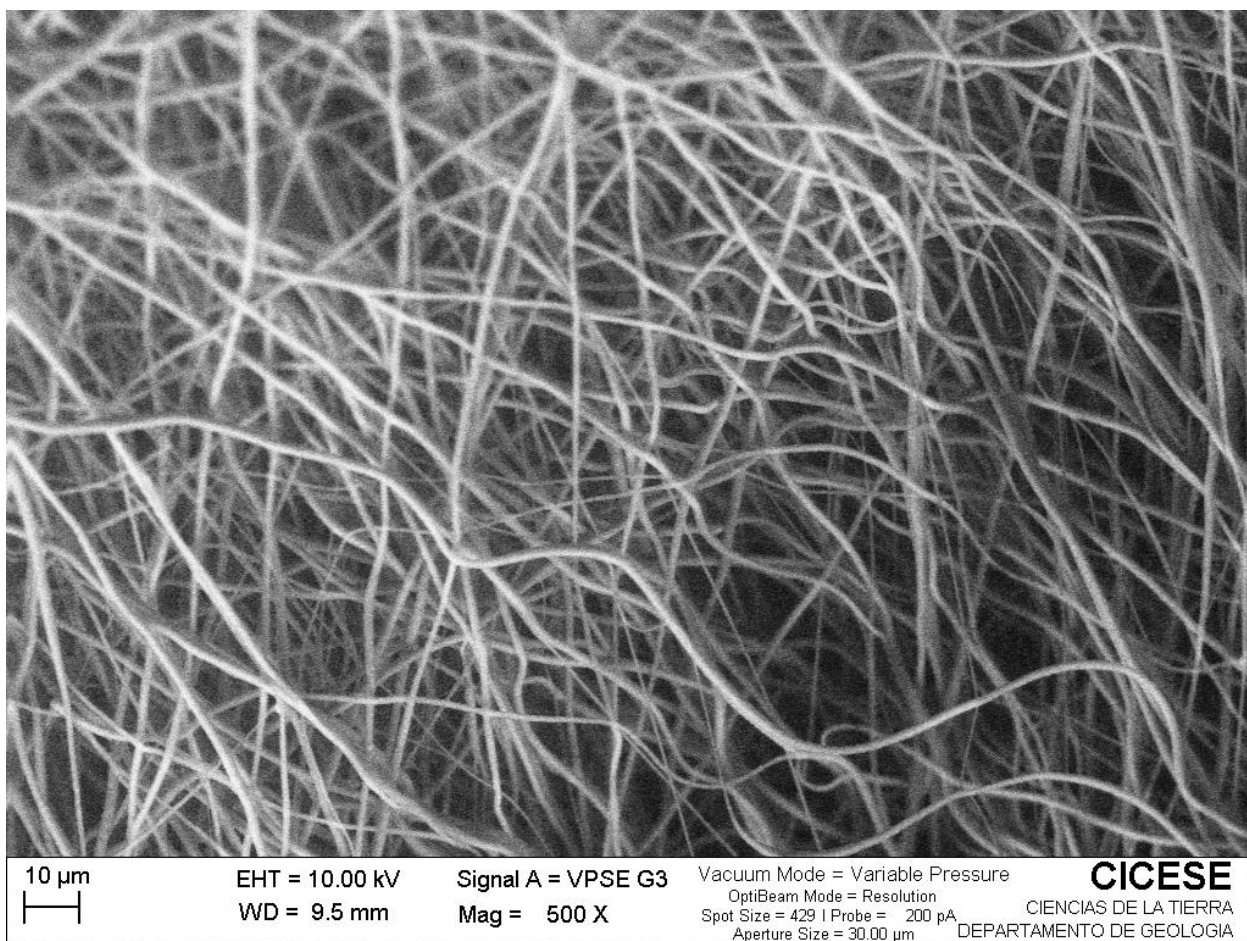


Figura 21. Fibras de PCL/Ru-1 0.1% (500 x).

En el caso de las figuras 16 y 17, las cuales son micrografías que esta aumentada 1500 x y 4000 x, respectivamente, no se aprecian los residuos del complejo Ru-1 por lo que se atribuye a una afinidad de los solventes y la disolución del polímero y el complejo, quedando inmerso en la fibra.

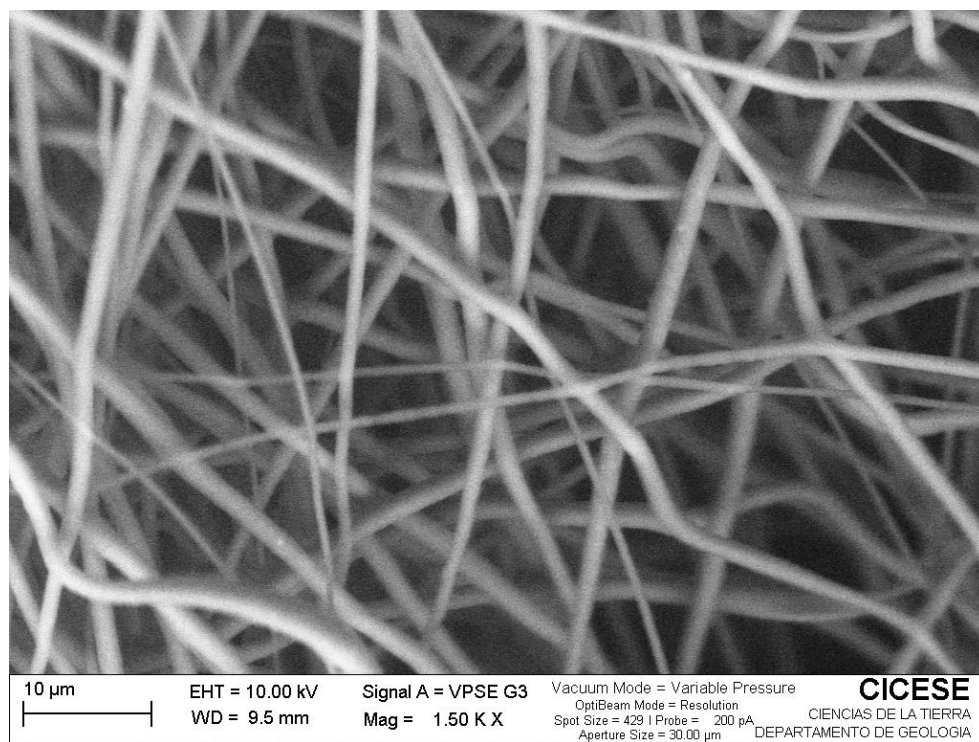


Figura 22. Fibras de PCL/ Ru-1 0.1% (1500 x).

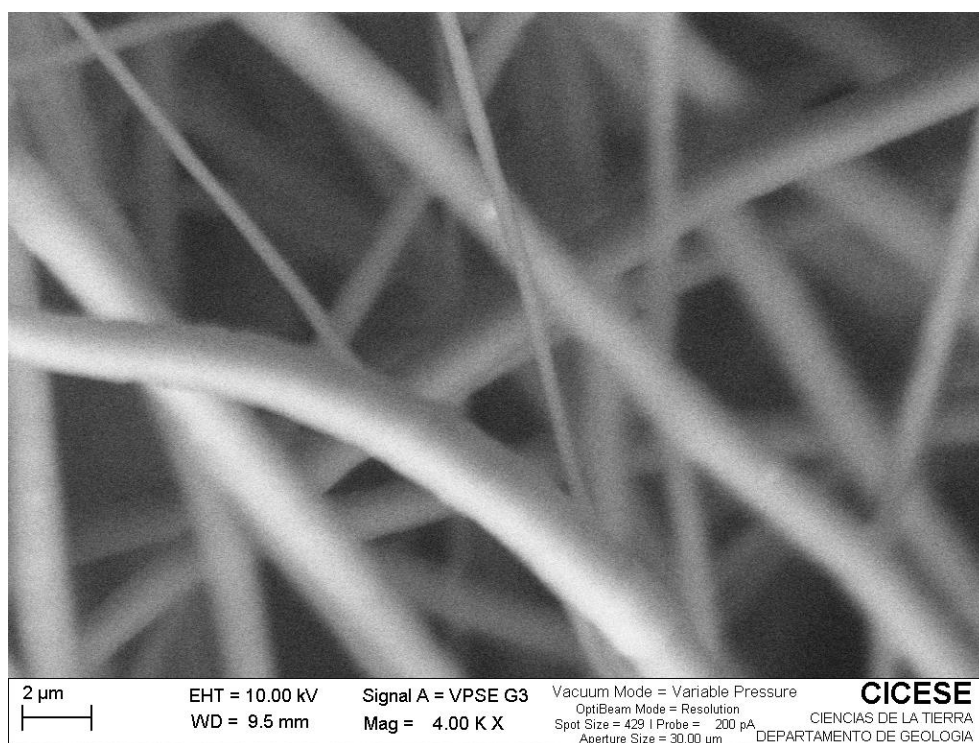


Figura 23. Fibras de PCL/ Ru-1 0.1% (4000 x).

Con respecto al diámetro de los andamios PCL/ Ru-1 0.1%, se tomó en consideración la figura 6, la cual es una micrografía con amplificación de 500 x y permite medir la mayor cantidad de fibras posibles. También, se realizaron 50 mediciones. Por consiguiente, el diámetro promedio de las fibras de la muestra PCL/ Ru-1 0.1% es $1.46 \pm 0.30 \mu\text{m}$, las cuales son fibras más delgadas que las fibras de PCL control. Cuya distribución más predominante, según su histograma es entre 1.23 a 2.51 μm , seguido de un rango de 1.51 a 1.79 μm , continuando con el rango entre 0.95 a 1.23 μm , continuando con un rango de 1.79 a 2.07 μm , seguido de un rango de 0.67 a 0.95 μm , finalizando con la distribución donde existen menor cantidad de fibras, que se encuentran entre 2.07 a 2.35 μm (figura 24).

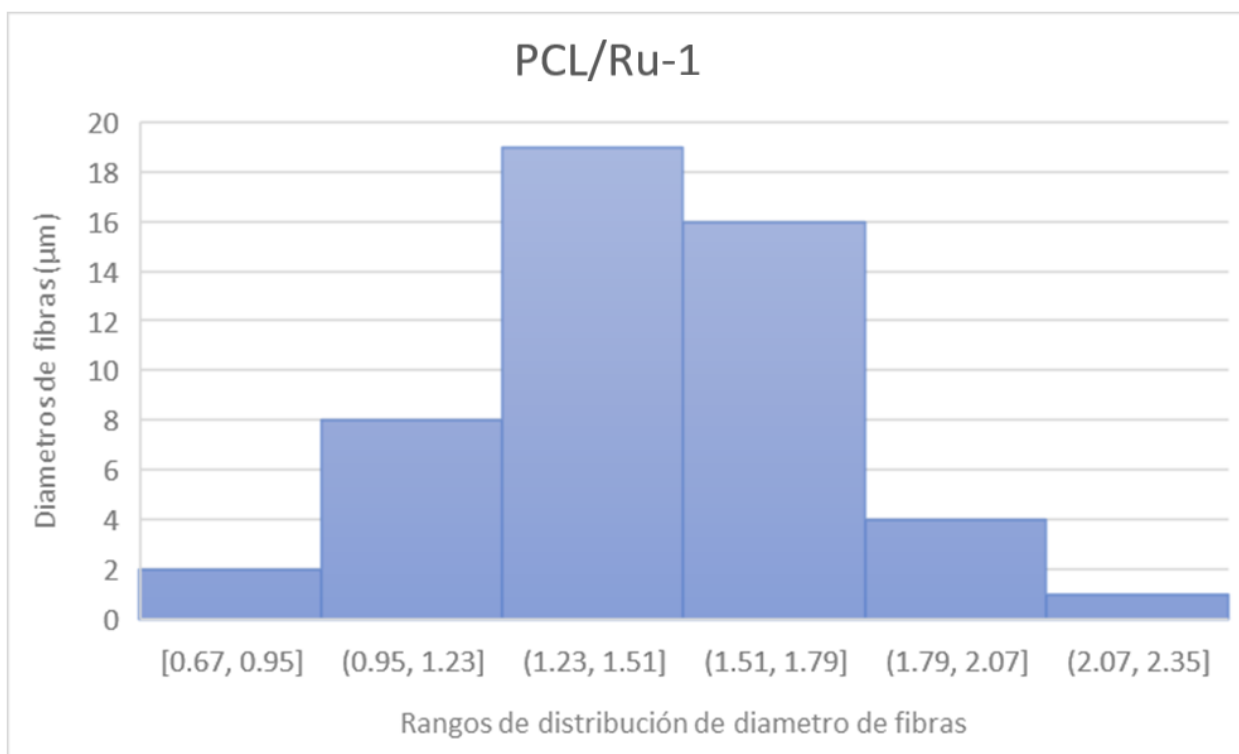


Figura 24. Histograma de PCL/ Ru-1 0.1%. Distribución de diámetros de fibras.

6.2.4. Fibras de poli (caprolactona)/ Ru-1 1.0%

En el caso de las fibras PCL/ Ru-1 1%, también se puede observar una recolección en distribución aleatoria al colector, así mismo, se puede observar un grosor uniforme y delgado, de tal manera que las fibras pueden apreciarse homogéneas, se puede también observar una estructura tridimensional, que integran solo fibras delgadas, no se aprecia presencia de bulbos ni artefactos en el andamio (Figura 25).

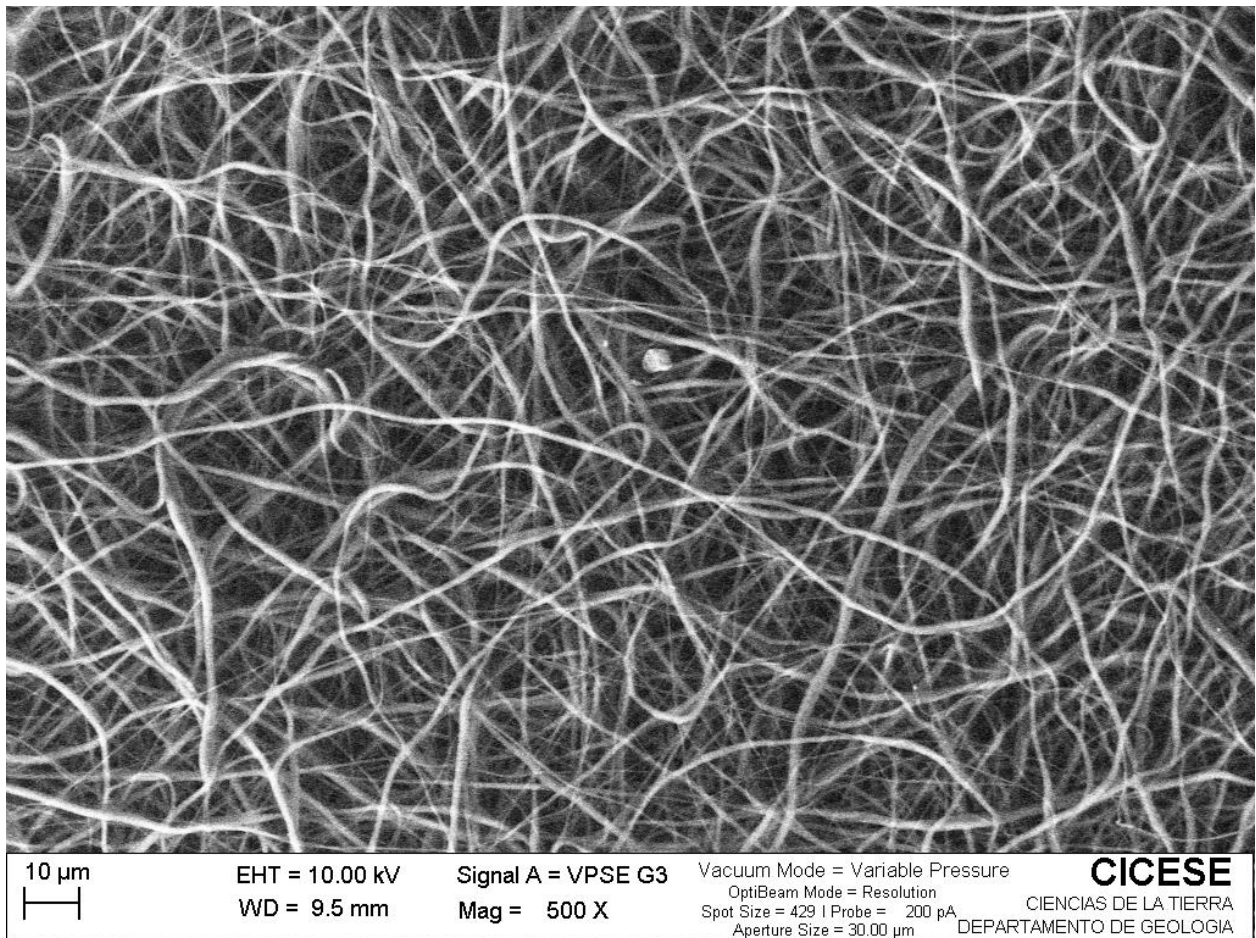


Figura 25. Fibras de PCL/ Ru-1 1.0% (500 x).

En el caso de las figuras 22 y 23, las cuales son micrografías que esta aumentada 1500 x y 4000 x, respectivamente, como en las otras dos muestras con menor proporción del complejo, no se puede apreciar residuos del complejo Ru-1, el cual quedo inmerso en la fibra, alojándose en toda la masa de las mismas.

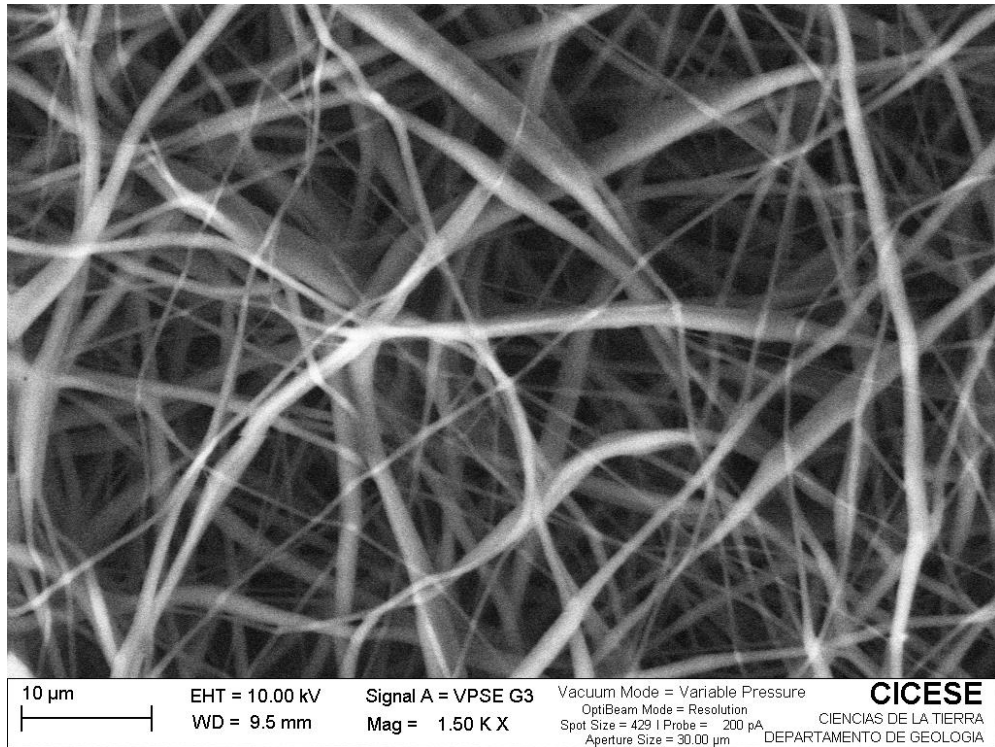


Figura 26. Fibras de PCL/ Ru-1 1.0% (1500 x)

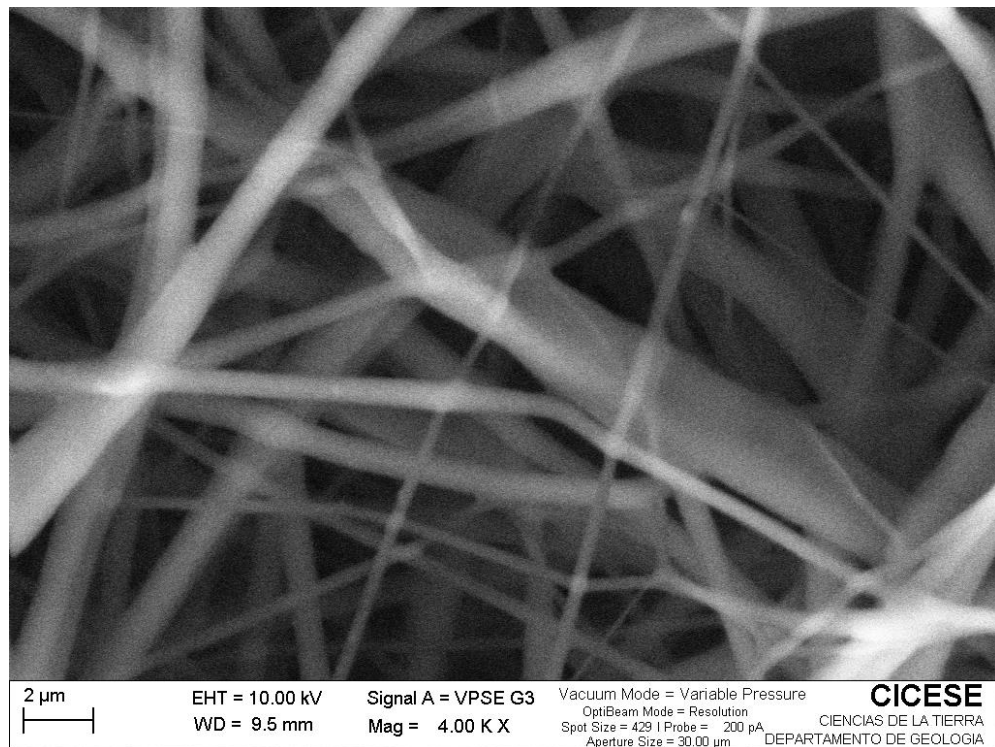


Figura 27. Fibras de PCL/ Ru-1 1.0% (4000 x).

Con respecto al diámetro de los andamios PCL/ Ru-1 1.0%, se tomó en consideración la figura 20, la cual es una micrografía con amplificación de 500 x y permite medir la mayor cantidad de fibras posibles. También, se realizaron 50 mediciones. Por consiguiente, el diámetro promedio de las fibras de la muestra PCL/ Ru-1 1.0% es $3.63 \pm 0.85 \mu\text{m}$, las cuales son fibras más delgadas que las fibras de PCL control. Cuya distribución más predominante, según su histograma es entre 3.11 a $3.92 \mu\text{m}$ y 3.92 a $4.73 \mu\text{m}$, seguido de un rango de 2.3 a $3.11 \mu\text{m}$, continuando con el rango entre 4.73 a $5.54 \mu\text{m}$, seguido de un rango de 1.49 a $2.3 \mu\text{m}$ finalizando con la distribución donde existen menor cantidad de fibras, que se encuentran entre 5.54 a $6.35 \mu\text{m}$ (figura 28).

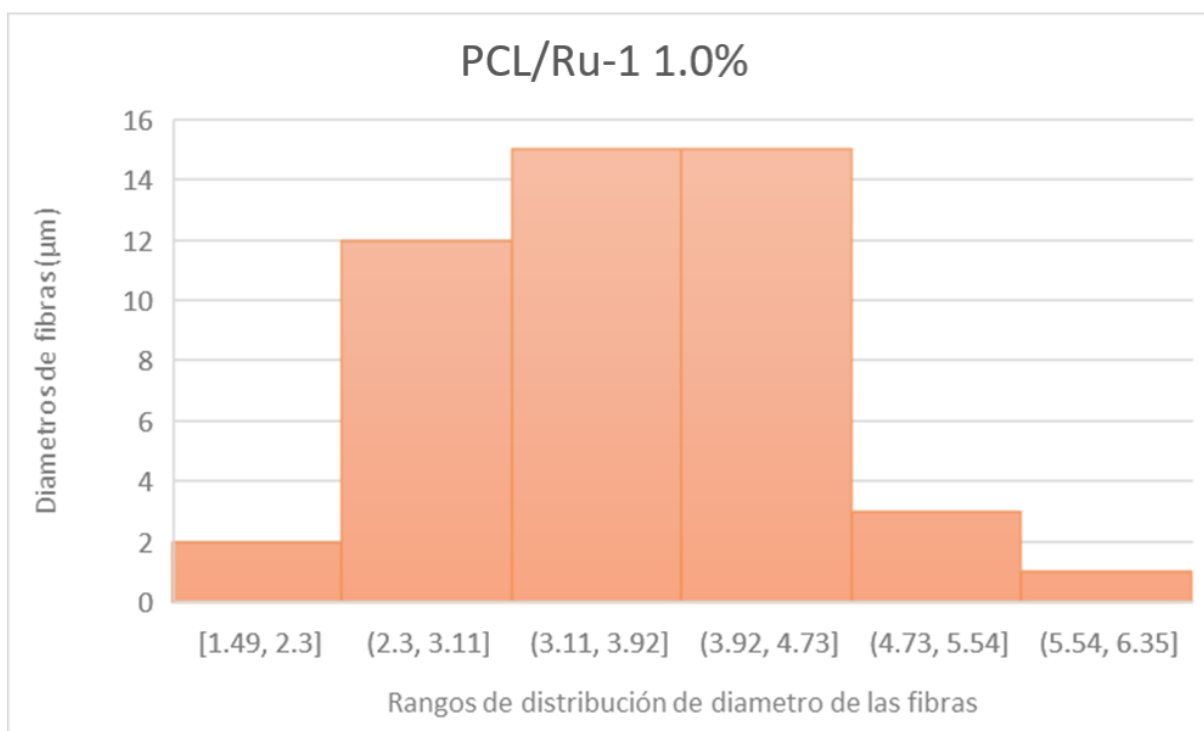


Figura 28. Histograma de PCL/ Ru-1 1.0%. Distribución de diámetros de fibras.

Finalmente, en la tabla 5 se resume los diámetros promedio de poro y porcentajes de porosidad de cada una de las muestras. En ellas, se puede observar que las fibras más gruesas fueron las de PCL/Ru-1 1% y las más delgadas corresponden las de PCL/ Ru-1 0.1%. Con respecto al % de porosidad, el que tiene mayor porcentaje de porosidad es la muestras de

PCLc con un 57.12%, y el que tiene el menor porcentaje de porosidad son las fibras PCL/ Ru-1 1% con un 26.01% y las fibras PCL/ Ru-1 0.1% un porcentaje de 26.47%.

Tabla 5. Diámetro promedio de las fibras y porcentaje de porosidad.

Muestra	Diámetro promedio de las fibras	Porcentaje de porosidad
	($\bar{x} \pm \sigma$) (μm)	(%)
PCLc	14.25 $\pm$ 7.48	57.12
PCL/ Ru-1 0.1%	1.46 $\pm$ 0.30	26.47
PCL/ Ru-1 1.0%	3.63 $\pm$ 0.85	26.01

$\bar{x}$: promedio; σ : desviación estándar.

Para la aplicación en celdas solares sensibilizadas con tinta (CSST), se han reportado diferentes diámetros de fibras. Por ejemplo, Cai et al. (2012), reportó fibras de carbono con un diámetro promedio de 230 μm , el cual son fibras mucho más gruesas que las propuestas en este trabajo, dichas fibras son propuestas para formar parte para el fotoánodo (Cai et al., 2012). Así mismo, se han reportado fibras de poli (metil metacrilato) (PMA) más pequeñas para las celdas solares CSST, el cual tiene un diámetro promedio de 350 nm (Fathy et al., 2016).

Dicho diámetro de las fibras es posible controlarse a través de la manipulación de los parámetros del electrohilado, como el voltaje, concentración de la solución polimérica, porcentaje de humedad y la distancia entre el inyector y el colector (El-hadi y Al-Jabri, 2016; Velasco-Barraza et al., 2016)

6.3. Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja transformada de Fourier, fue utilizada para buscar evidenciar la presencia del complejo Ru-1 en las fibras de poli (caprolactona) (figura 29), para esto los grupos funcionales fueron identificados mediante las espectroscopias FTIR de la figura 30, a través de la información otorgada por Pavia et al., 2008.

Básicamente, el compuesto de mayor proporción es la poli (caprolactona), por lo que se espera obtener señales tangibles del polímero, así como señales muy débiles si es que puedan verse del complejo, ya que la proporción del último en las fibras es mínima.

Antes que nada, es importante señalar que la poli (caprolactona) es un poliéster alifático y se espera obtener señales de cetona, ácido carboxílico, metilo y esteres.

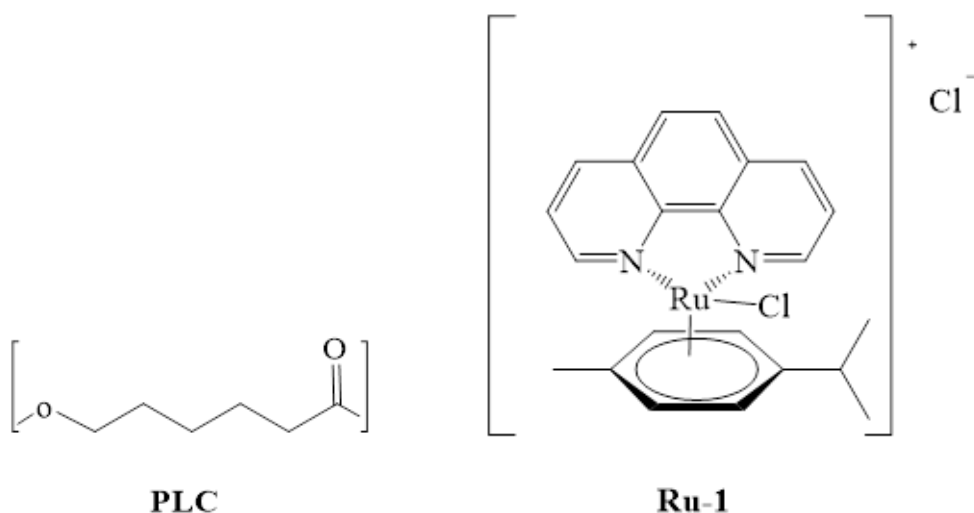


Figura 29. Estructura química de poli (caprolactona) y complejo Ru-1.

En la siguiente figura 30, se puede comparar los diferentes espectros FTIR de las fibras de PCL y PCL/ Ru-1, en ellas sobresalen diferentes señales que corresponden a grupos funcionales presentes en la composición química del polímero y el complejo. La primera señal a discutir, la cual se encuentra entre los 2935 a 2940 cm^{-1} , corresponde a grupos de alquilo

Posteriormente, se puede encontrar una señal intensa entre los 1722 y 1723 cm^{-1} , que se encuentra presente en todas las muestras, es característica del grupo carbonilo de los ácidos carboxílicos, cuyo origen es derivado del estiramiento del carbonilo (CO).

Además, se puede observar una señal múltiple entre los 1168 a 1172 cm^{-1} , correspondiente al alquil éster, del grupo éster con estiramientos simétrico y asimétrico. Por otro lado, ya que las señales son pequeñas pueden deberse a grupos alifáticos del grupo cetona, debido a la torsión del carbonilo, cualesquiera de ambas opciones se encuentran en el polímero PCL.

Por último, la señal pequeña de 732 cm^{-1} , corresponde a cadenas de metilo (CH_2) el cual son parte del esqueleto básico del polímero.

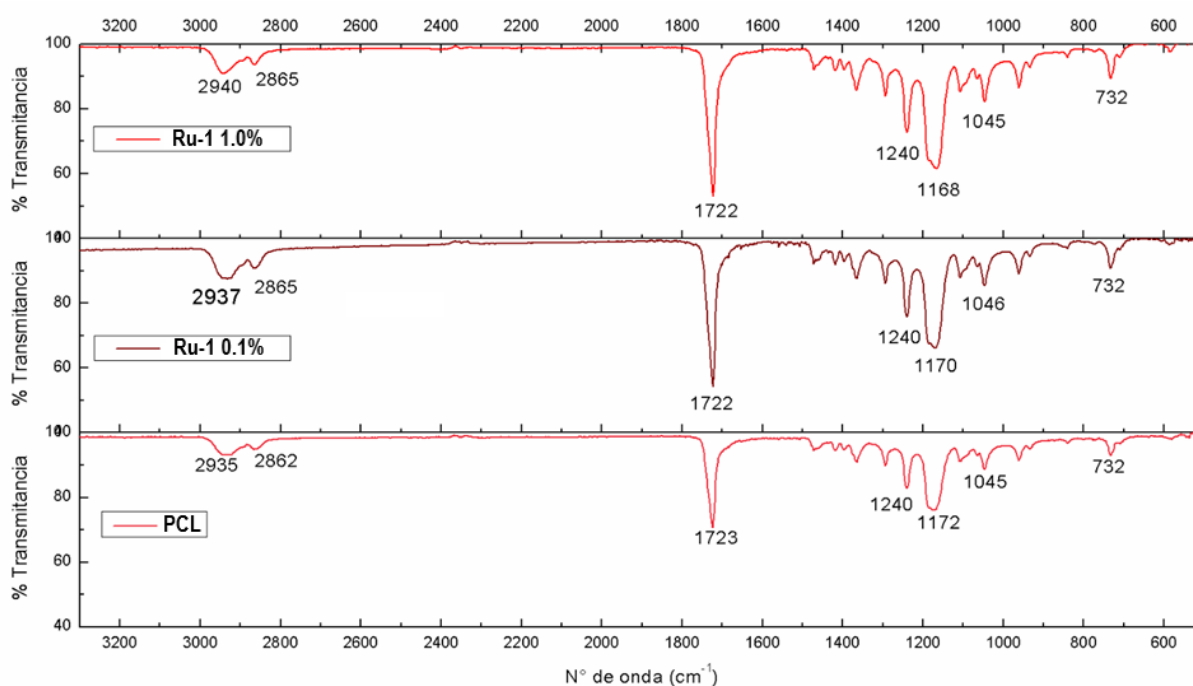


Figura 30. Espectrogramas de FTIR obtenidos para cada muestra.

Todas estas señales no proveen evidencia de la presencia del complejo Ru-1, ya que debe presentarse señales 1638, 1578 cm^{-1} , los cuales se encuentran presentes en el complejo. La ausencia de dichas señales puede deberse a la poca proporción del complejo en las fibras (0.1%, 0.5% y 1%, respectivamente).

El espectro del FTIR del polímero PCL, ya se ha reportado anteriormente (Elzein et al., 2004; Ghosal et al., 2017; Jeon et al., 2018). Por otro lado, las señales características reportadas para PCL son el estiramiento de CO que se encuentra a 1726 cm^{-1} , doblamiento

del CH₂, encontrándose las señales a 1473 cm⁻¹, 1397 cm⁻¹ y 1361 cm⁻¹, estiramiento del CH₂, con una localización entre 2942 cm⁻¹ y 2862 cm⁻¹, el estiramiento COC, cuyas señales se encuentran en 1233 cm⁻¹, 1107 cm⁻¹ y 1042 cm⁻¹, respectivamente, por otro lado, el estiramiento del CO con señal a los 1160 cm⁻¹ y, por último, el estiramiento de CC a los 1290 cm⁻¹ (Abdelrazek et al., 2016). Parte de estas señales corresponden a las señales de nuestras muestras.

6.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por otro lado, el análisis termogravimétrico provee información sobre la estabilidad térmica de las fibras de PCL y PCL/ Ru-1, en donde las fibras de PCL pierde un 10% de su masa a los 374 °C y las fibras PCL/ Ru-1 0.1% pierde un 6% a los 347 °C, por último, las fibras PCL/ Ru-1 1.0% pierden un 10% de su masa a los 344 °C. Con respecto a la pérdida de masa inicial, la cual corresponde a la evaporación del solvente, se puede apreciar que a mayor proporción del complejo menor es la temperatura necesaria para iniciar con lo que se llama la temperatura de descomposición inicial (TDI). Esta reportado que la temperatura de descomposición inicial (TDI) del PCL es 378.3 °C (Castilla-Cortázar et al., 2019), la cual es similar a nuestro trabajo .

Así mismo, las fibras de PCL perdieron su mayor parte de la masa a los 435 °C, en el caso de las fibras PCL/ Ru-1 0.1%, perdió su mayor parte de la masa a los 416 °C y, por último, las muestras de PCL/ Ru-1 1.0% pierden el total de su masa a los 390 °C, dichas temperaturas corresponden a la temperatura máxima (T_{max}). La T_{max} reportada para PCL es de 412.2 °C (Castilla-Cortázar et al., 2019), la cual es cercana a lo obtenido en este estudio (figura 31).

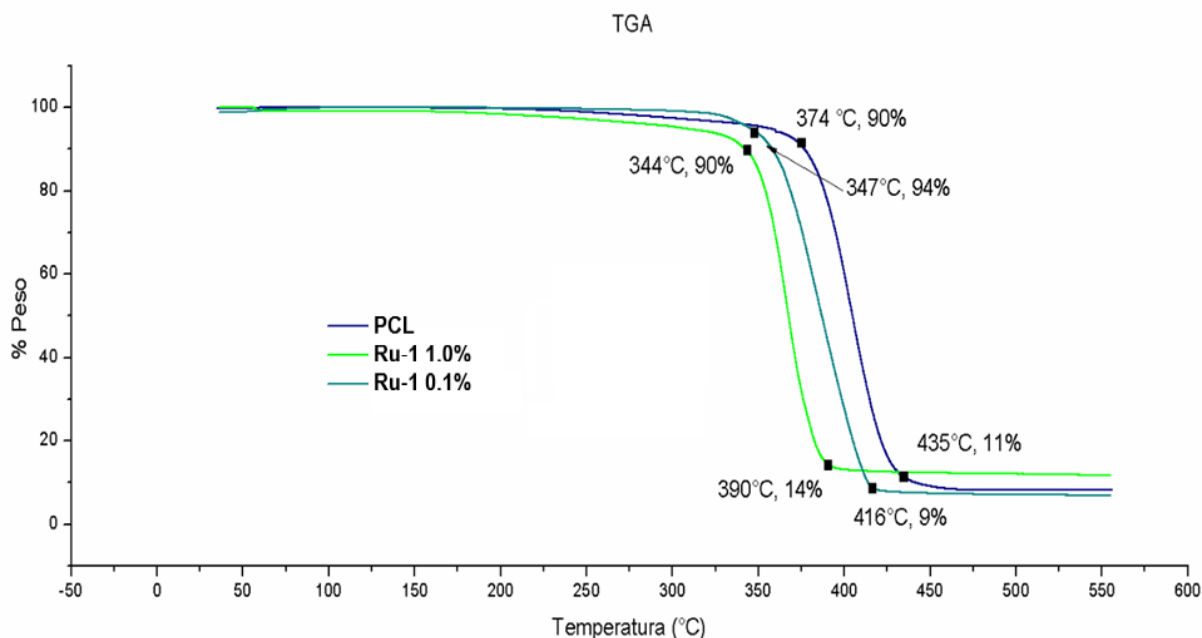


Figura 31. Curvas TGA obtenidas.

6.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La poli (caprolactona) es un polímero semicristalino con una estructura regular, cuya temperatura de fusión reportada se encuentra entre los 59 a 64 °C, y su temperatura de transición vítrea se encuentra a los -60 °C, ya que posee un cuerpo con estructura semi cristalina, lo que le da alta dureza, debido a sus dominios amorfos cuando están en el estado elástico. (Abedalwafa et al., 2013)

En la figura 33, se observan los termogramas DSC de las fibras de PCL y PCL/ Ru-1, donde se puede apreciar que todas las muestras tienen presente un cambio de flujo de temperatura entre los ~57 a 61 °C, esta temperatura corresponde a la temperatura de fusión (T_f), reportada en la literatura (Abedalwafa et al., 2013), aunque hay algunas variaciones en temperatura entre las muestras, no es una diferencia significativa.

Posteriormente, se puede apreciar que la temperatura de descomposición o degradación (T_d) de las fibras de PCL y PCL/ Ru-1 se encuentran entre los ~375-415 °C (figura 32). Estas temperaturas corresponden con la temperatura máxima (T_{max}) de los

termogramas TGA de las mismas muestras. La temperatura de degradación reportada para el PCL es de ~ 380 °C (Patrício et al., 2013).

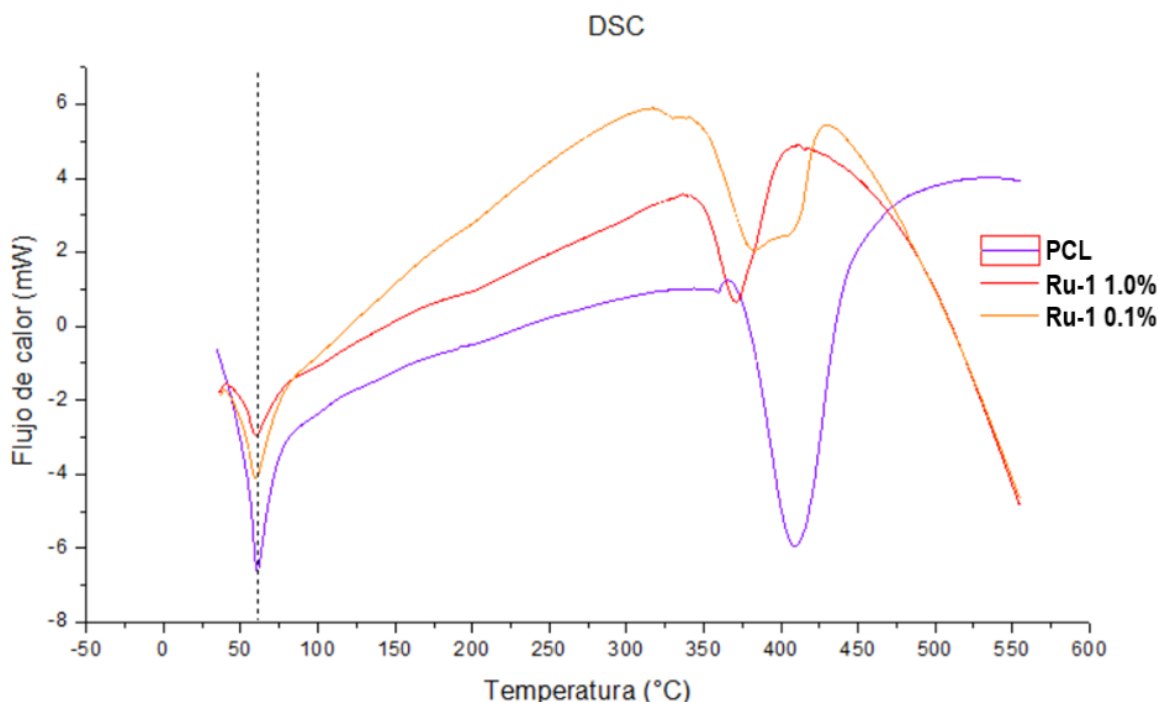


Figura 32. Curvas DSC obtenidas.

Se ha reportado, que las temperaturas operacionales de las celdas solares sensibilizadas con tinta se pueden encontrar entre -20 °C hasta los 70 °C (Gong & Sumathy, 2012; Raga & Fabregat-Santiago, 2013), por lo que la temperatura de fusión y descomposición de las muestras no interfieren con el óptimo funcionamiento de la celda solar.

6.6. Voltamperometría cíclica

Para medir los procesos de oxidación y reducción se llevó a cabo la técnica de voltamperometría cíclica, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un medio electrolítico de acetonitrilo como solvente y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ($C_{16}H_{36}BF_4N$) a 0.1 M. Los aniones están formados por el grupo haluro, tetrafluoroborato $[BF_4]^-$. Las mediciones se realizaron integrando las muestras de nanofibras a un electrodo de trabajo de oro.

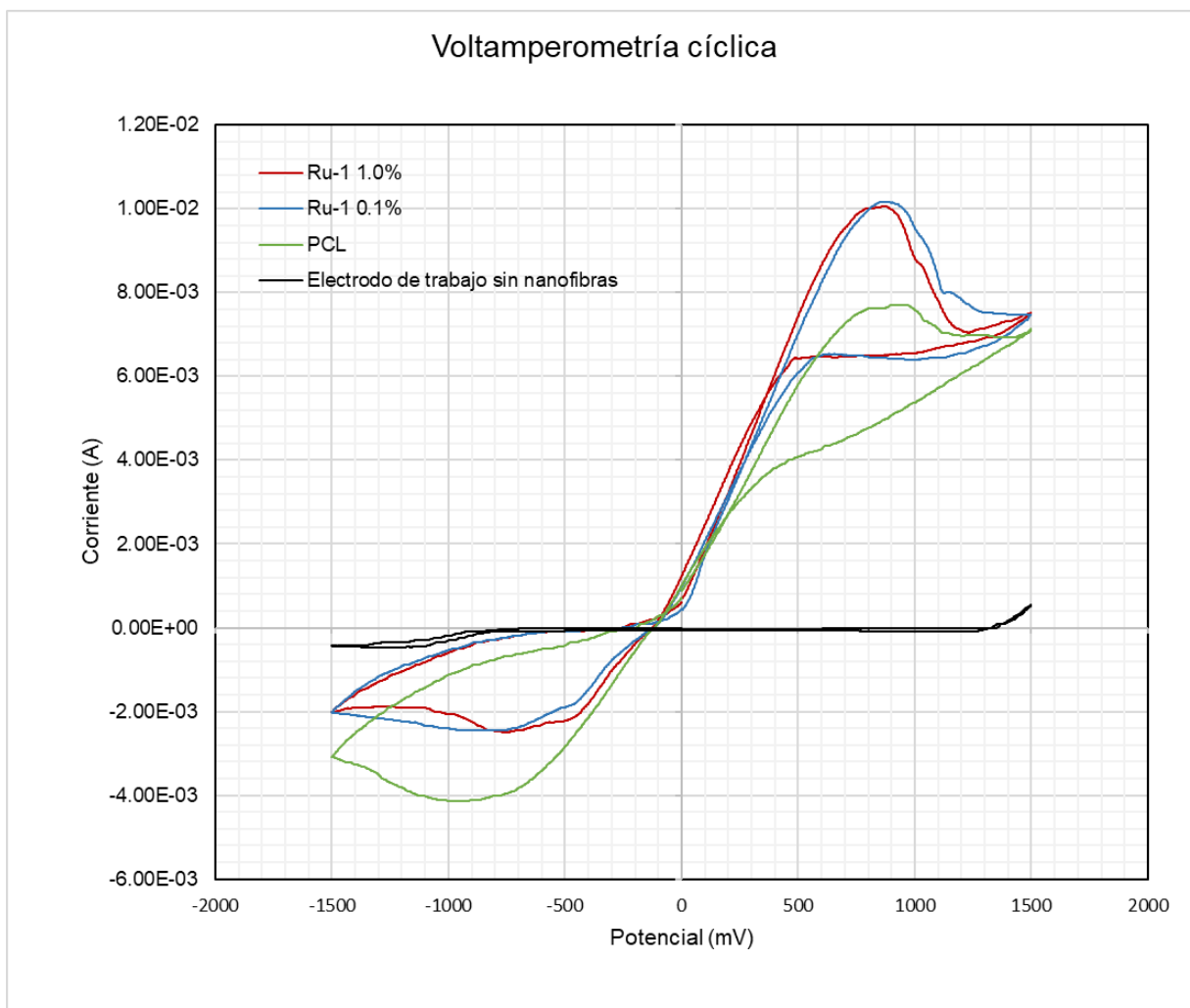


Figura 33. Voltamperograma cíclico de las nanofibras de Ru-1.

El voltamperograma (figura 33) obtenido muestra un par redox, resultando en un pico catódico (izquierda) y un pico anódico (derecha). Se observa una actividad catalítica desde la unión la muestra de PCL, incluso sin presencia del compuesto de Ru-1. La densidad corriente de pico anódico, $I_{p,a}$, aumenta al agregar Ru-1 al 0.1%, sin embargo, decrece 0.16 mA al aumentar la concentración a 1.0%. Igualmente, la densidad de corriente de pico catódico, $I_{p,c}$, aumenta en el momento que se añade Ru-1 al 0.1% y disminuye 0.36 mA al incrementar la concentración. Este patrón se puede observar con los parámetros de potencial de pico anódico, $E_{p,a}$, y potencial de pico catódico, $E_{p,c}$, potencial de pico medio anódico, $E_{p/2,a}$, y potencial de pico medio catódico, $E_{p/2,c}$ (Tabla 6).

Una mayor actividad catalítica contribuye a la mejora en la eficiencia de las DSSC. Por lo que se puede deducir que la concentración de Ru-1 óptima en su uso como contraelectrodos es de 0.1%.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos.

Parametro	Ru-1 1.0%	Ru-1 0.1%	PCL
$I_{p,a}$ (mA)	9.34	9.50	6.14
$I_{p,c}$ (mA)	8.38	8.74	3.29
$E_{p,a}$ V	0.870	0.870	0.928
$E_{p,c}$ V	-0.753	-0.849	-0.955
$E_{p/2,a}$ V	0.348	0.390	0.928
$E_{p/2,c}$ V	0.038	0.086	-0.230

6.7. Interacción del complejo de Ru-1 con las fibras de PCL

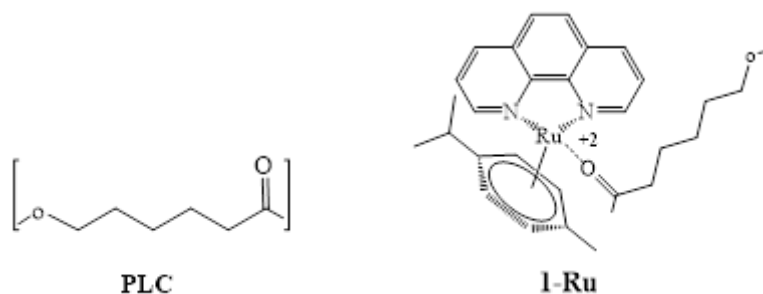


Figura 34. Posible interacción entre el polímero de PCL y el complejo de Ru(II).

En una posible interacción entre el complejo Ru (II) y el PCL (figura 34), el ligando de cloruro coordinado (Cl^-), es desplazado por la fracción carbonilo en el polímero de poli (caprolactona), coordinando a través del par solitario en el carbonilo. El complejo sigue siendo catiónico, con una carga de $+2$ en el centro metálico y un recuento de 18 electrones.

VII. CONCLUSIÓN

En este trabajo, se discutió el uso de nanofibras compuestas electrohiladas como componentes para células solares sensibilizadas con colorante (DSSC). Las nanofibras se pueden aplicar en tres componentes diferentes en la estructura de DSSC: fotoánodo, contraelectrodo y electrolito. En el caso del componente de fotoánodo, las nanofibras de TiO_2 son las más utilizadas, debido a su alta eficiencia, transporte rápido de electrones, recombinación de electrones interfacial lenta y gran área superficial específica. Se han propuesto otros sistemas con ZnO , pero la mayoría de las estrategias mantienen una base de TiO_2 ; no obstante, agregar grafeno a las nanofibras de TiO_2 mejoró considerablemente la eficiencia del transporte de electrones, logrando la mayor eficiencia de todos los andamios fibrosos discutidos. En el caso del contraelectrodo, la idea principal detrás del uso de nanofibras es la reducción de platino (Pt) debido a su alto costo. Los investigadores están utilizando elementos de tierras raras y óxidos de grafeno como sustitutos y están obteniendo resultados prometedores, y las fibras de Ni-Carbón exhibieron los mejores resultados. Finalmente, en el componente electrolítico, la idea es minimizar el uso de soluciones líquidas debido a sus desventajas como derrames y manejo delicado, las nanofibras de PVDF-LiCl presentaron los mejores resultados para su uso en este componente DSSC. Además, el electrohilado es una técnica versátil, reproducible y de bajo costo que se usa comúnmente en diversas aplicaciones. Las nanofibras electrohiladas ofrecen varias ventajas para la fabricación de DSSC, como un área de superficie alta, una estructura tridimensional, estabilidad y propiedades mecánicas adecuadas. Por lo tanto, estas fibras son particularmente convenientes en la fabricación de DSSC flexible, además, las fibras ocupan un espacio más pequeño en los componentes, por lo que el DSSC final puede fabricarse con un grosor minúsculo. Las fibras fabricadas con el PCL/complejo de Ru (II) mostraron comportamientos inesperados, ya que en algunos métodos de caracterización (SEM y TGA) existían comportamientos progresivos conforme contenía menos % peso de complejo de Ru (II), sin embargo, en otras técnicas de caracterización no se logró observar este patrón como en el caso del DSC. Se concluye que por falta de iteraciones en el % peso no se logra distinguir un patrón definido en análisis de datos en métodos de caracterización como DSC. Aún deben

superarse muchos desafíos para reemplazar completamente los componentes estándar en DSSC con nanofibras electrohiladas, como la concentración reproducible de metales sobre las nanofibras poliméricas, eficiencias iguales o superiores en comparación con el DSSC convencional, así como el alto costo de algunos polímeros. y solventes usados en la técnica de electrohilado.

VIII. ABREVIACIONES

Abreviación	Descripción
ATN	Nanofibra de TiO ₂ dopada con Ag
μs	Microsegundo
CA	Acetato de celulosa
CB	Banda de conducción
CE	Contraelectrodo
CF	Triclorometano
CH ₄ N ₂ S	Tiourea
CHCl ₃	Cloroformo
(CH ₃) ₂ CO	Acetona
CNFs	Nanofibras de carbono
Co (CH ₃ COOH) ₂ · 4H ₂ O	Acetato de cobalto tetrahidratado
Co-TiC	Carburo de cobalto-titanio
Cu ₂ ZnSnS ₄	Kesterita de sulfuro
CuCl ₂	Cloruro de Cobre (II)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSSC	Celda solar sensibilizada por tinte
Eredox	Potencial Redox
EtOH	Etanol
Fe (NO ₃) ₂	Nitrato de hierro (II)
FF	Factor de llenado
fs	Femtosegundo
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
GO	Óxido de grafeno
H ₂ PtCl ₆	Ácido cloroplatinico
HAc	Ácido acético
HCOOH	Ácido fórmico
HOMO	El orbital molecular más alto ocupado
InCl ₃	Cloruro de indio (III)
Jsc	Densidad de corriente de cortocircuito
LiCl	Cloruro de litio
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
M ⁺² (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	M= Ni, Co níquel o hexahidrato de nitrato de cobalto
ms	Millisegundo
η	Eficiencia de conversión de energía
Ni (AcAc) ₂	Acetilacetato de níquel (II)
NiCo ₂ S ₄	Sulfuro de níquel cobalto
ns	Nanosegundo
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PAN	Poli (acrilonitrilo)
ps	Picosegundo
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PS	Poliestireno
PVA	Acetato de polivinilo

PVDF	Fluoruro de polivinilideno
PVP	Poli (vinilpirrolidona)
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Cloruro de rutenio (III)
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pentahidrato de cloruro de estaño (IV)
TBT	Titanato de tetrabutilo
TCO	Sustrato de óxido conductor transparente
TEOS	Ortosilicato de tetraetilo
Ti-Gr	Titanio con polvo de grafeno
Ti(Iso)	Isopropóxido de titanio
TiC	Carburo de titanio
Voc	Abra el circuito de voltaje
ZnCl_2	Cloruro de zinc (II)
ZA	Acetato de circonio

IX. BIBLIOGRAFÍA

- Abdelrazek, E. M., Hezma, A. M., El-khodary, A., & Elzayat, A. M. (2016). Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(1), 10–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2015.06.001>
- Abedalwafa, M., Wang, F., Wang, L., & Li, C. (2013). Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: A Review. *Reviews on advanced materials science*. 34, 123–140.
- Aboagye, A., Elbohy, H., Kelkar, A. D., Qiao, Q., Zai, J., Qian, X., & Zhang, L. (2015). Electrospun carbon nanofibers with surface-attached platinum nanoparticles as cost-effective and efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 11, 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.033>
- Álvarez-Suárez, A. S., Dastager, S. G., Bogdanchikova, N., Grande, D., Pestryakov, A., García-Ramos, J. C., ... Villarreal-Gómez, L. J. (2020). Electrospun Fibers and Sorbents as a Possible Basis for Effective Composite Wound Dressings. *Micromachines*, 11(4), 441. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/mi11040441>
- Al-alwani, M. A. M., & Ludin, N. A. (2016). Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation ... *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65(November), 183–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.045>
- An, G., An, H., & Ahn, H. (2016). Ruthenium nanofibers as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 280–285.
- Anish Madhavan, A., Kalluri, S., Chacko, D. K., Arun, T. A., Nagarajan, S., Subramanian, K. R. V., ... Balakrishnan, A. (2012). Electrical and optical properties of electrospun TiO₂-graphene composite nanofibers and its application as DSSC photo-anodes. *RSC Advances*, 2(33), 13032–13037. <https://doi.org/10.1039/c2ra22091a>
- Ashikhmin, A., Makhneva, Z., Bolshakov, M., & Moskalenko, A. (2017). Incorporation of spheroidene and spheroidenone into light-harvesting complexes from purple sulfur bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 170, 99–107. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.03.020>
- Bennett, M. A.; Smith, A. K. (1974). Arene Ruthenium (II) Complexes formed by Dehydrogenation of Cyclo-. *J. C. S. Dalton*, (2), 233–241. <https://doi.org/10.1039/DT9740000233>
- Bandara, T. M. W. J., Weerasinghe, A. M. J. S., Dissanayake, M. A. K. L., Senadeera, G. K. R., Furlani, M., Albinsson, I., & Mellander, B. E. (2018). Characterization of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) nanofiber membrane based quasi solid electrolytes and their application in a dye sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 266, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.025>

- Birel, Ö., Nadeem, S., & Duman, H. (2017). Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review. *Journal of Fluorescence*, 27(3), 1075–1085. <https://doi.org/10.1007/s10895-017-2041-2>
- Boxwell, M. (2010). *Solar Electricity Handbook: A Simple, Practical Guide to Solar Energy - Designing and Installing Photovoltaic Solar Electric Systems*. Greenstream Publishing. Retrieved from <https://books.google.es/books?id=7OYRgoCFD3cC>
- Briggs, R. P., Carlisle, R. J., Poppe, B. B., & Laboratory, S. E. (1993). *Solar Physics and Terrestrial Effects: A Curriculum Guide for Teachers, Grades 7–12*. Space Environment Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration. Retrieved from <https://books.google.es/books?id=9MgfAAAAIAAJ>
- Buzgo, M., Mickova, A., Rampichova, M., & Doupnik, M. (2018). Blend electrospinning, coaxial electrospinning, and emulsion electrospinning techniques. *Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics*, 325–347. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102198-9.00011-9>
- Cai, X., Hou, S., Wu, H., Lv, Z., Fu, Y., Wang, D., ... Zou, D. (2012). All-carbon electrode-based fiber-shaped dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(1), 125–130. <https://doi.org/10.1039/c1cp22613d>
- Castilla-Cortázar, I., Vidaurre, A., Marí, B., & Campillo-Fernández, A. J. (2019). Morphology, Crystallinity, and Molecular Weight of Poly(ϵ -caprolactone)/Graphene Oxide Hybrids. *Polymers*, 11(7), 1099. <https://doi.org/10.3390/polym11071099>
- Cavaliere, S., Subianto, S., Savych, I., J. Jones, D., & Roziere, J. (2011). Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices. *Energy & Environmental Science*, 4, 4761–4785. <https://doi.org/10.1039/C1EE02201F>
- Chaitanya, K., Ju, X. H., & Heron, B. M. (2014). Theoretical study on the light harvesting efficiency of zinc porphyrin sensitizers for DSSCs. *RSC Advances*, 4(51), 26621–26634. <https://doi.org/10.1039/c4ra02473g>
- Chandra, K. A., & Gill, S. S. (2017). Recent Progress in Dye Sensitized Solar Cells, 3, 77–85.
- Chwieduk, D. (2014). *Solar Energy in Buildings: Thermal Balance for Efficient Heating and Cooling*. Elsevier Science. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=A7NZAwAAQBAJ>
- Dissanayake, M. A. K. L., Divarathne, H. K. D. W. M. N. R., Thotawatthage, C. A., Dissanayake, C. B., Senadeera, G. K. R., & Bandara, B. M. R. (2014). Dye-sensitized solar cells based on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibre membrane gel electrolyte. *Electrochimica Acta*, 130, 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.122>
- Dissanayake, S. S., Dissanayake, M. A. K. L., Seneviratne, V. A., Senadeera, G. K. R., & Thotawatthage, C. A. (2016). Performance of Dye Sensitized Solar Cells Fabricated with

Electrospun Polymer Nanofiber Based Electrolyte. *Materials Today: Proceedings*, 3(Icfmd 2015), S104–S111. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.014>

Du, M., Rosselli, S., Yasuda, A., & Nelles, G. (2006). Band-Gap Engineering of Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, 3, 21899–21902.

Du, P., Song, L., Xiong, J., Yuan, Y., Wang, L., Xi, Z., ... Chen, J. (2012). TiO₂/Nb₂O₅ core – sheath nanofibers film: Co-electrospinning fabrication and its application in dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 25, 46–49. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.09.013>

El-hadi, A. M., & Al-Jabri, F. Y. (2016). Influence of electrospinning parameters on fiber diameter and mechanical properties of poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB) and polyanilines (PANI) blends. *Polymers*, 8(3). <https://doi.org/10.3390/polym8030097>.

Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., & Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 381–387. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.001>.

Enis, I. Y., Vojtech, J., & Sadikoglu, T. G. (2016). Alternative solvent systems for polycaprolactone nanowebs via electrospinning. *Journal of Industrial Textiles*, 47(1), 57–70. <https://doi.org/10.1177/1528083716634032>.

Ewaldz, E., Patel, R., Banerjee, M., & Brettmann, B. K. (2018). Material Selection in Electrospinning Microparticles, 153(May), 529–537.

Faccio, R., Fernandez-Werner, L., Pardo, H., & W. Mombru, A. (2011). Current Trends in Materials for Dye Sensitized Solar Cells. *Recent Patents on Nanotechnology*, 5(1), 46–61. <https://doi.org/10.2174/187221011794474930>

Fadaie, M., Mirzaei, E., Geramizadeh, B., & Asvar, Z. (2018). Incorporation of nanofibrillated chitosan into electrospun PCL nanofibers makes scaffolds with enhanced mechanical and biological properties. *Carbohydrate Polymers*, 199, 628–640. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.061>.

Fathy, M., El Nady, J., Muhammed, M., Ebrahim, S., Soliman, M. B., & Kashyout, A. E. H. B. (2016). Quasi-solid-state electrolyte for dye sensitized solar cells based on nanofiber PMA-PVDF and PMA-PVDF/PEG membranes. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(7), 6064–6077. <https://doi.org/10.20964/2016.07.19>

Fathy, M., Kashyout, A. B., El Nady, J., Ebrahim, S., & Soliman, M. B. (2016). Electrospun polymethylacrylate nanofibers membranes for quasi-solid-state dye sensitized solar cells. *Alexandria Engineering Journal*, 55(2), 1737–1743. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.03.019>.

Gao, C., Li, X., Lu, B., Chen, L., Wang, Y., Teng, F., ... Xie, E. (2012). A facile method to prepare SnO₂ nanotubes for use in efficient SnO₂–TiO₂ core-shell dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 4(11), 3475. <https://doi.org/10.1039/c2nr30349c>

- Ghosal, K., Manakhov, A., Zajíčková, L., & Thomas, S. (2017). Structural and Surface Compatibility Study of Modified Electrospun Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) Composites for Skin Tissue Engineering. *AAPS PharmSciTech*, 18(1), 72–81. <https://doi.org/10.1208/s12249-016-0500-8>.
- Gong, J., & Sumathy, K. (2012). A theoretical study on third generation photovoltaic technology: dye-sensitized solar cells Key words. In *European Association for the Development of Renewable Energies, Environment and Power Quality (EA4EPQ) (Vol. 1, pp. 157–160)*.
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68(September), 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
- Grätzel, M. (2000). Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8(1), 171–185. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U)
- Guney, M. S. (2016). Solar power and application methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57(January), 776–785. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.055>
- He, J., Zhou, M., Wang, L., Zhao, S., Wang, Q., Ding, B., & Cui, S. (2016). Electrospinning in Situ Synthesis of Graphene-Doped Porous Copper Indium Disulfide/Carbon Composite Nanofibers for Highly Efficient Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.101>
- Ho, W., Kwak, N., Sung, T., & Bok, K. (2012). Applied Surface Science Preparation of highly porous TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cells (DSSCs) by electro-spinning, 261, 343–352.
- Husain, A. A. F., Hasan, W. Z. W., Shafie, S., Hamidon, M. N., & Pandey, S. S. (2018). A review of transparent solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94(June), 779–791. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.031>
- In Depth | Sun – NASA Solar System Exploration. (n.d.). Retrieved from <https://solarsystem.nasa.gov/solar-system/sun/in-depth/>
- Jena, A., Mohanty, S. P., Kumar, P., Naduvath, J., Gondane, V., Lekha, P., ... Bhargava, P. (2012). Dye sensitized solar cells: A review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 71(1), 1–16. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2012.689503>
- Jeon, J. S., Han, D. H., & Shin, B. Y. (2018). Improvements in the Rheological Properties, Impact Strength, and the Biodegradability of PLA/PCL Blend Compatibilized by Electron-Beam Irradiation in the Presence of a Reactive Agent. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 5316175. <https://doi.org/10.1155/2018/5316175>.
- Jin, E. M., Park, J.-Y., Zhao, X. G., Lee, I.-H., Jeong, S. M., & Gu, H.-B. (2014). Photovoltaic properties of TiO₂–ZrO₂ fiber composite electrodes for dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, 126, 281–284. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.026>

- Jin, E., Zhao, X., Park, J.-Y., & Gu, H.-B. (2012). Enhancement of the photoelectric performance of dye-sensitized solar cells using Ag-doped TiO₂ nanofibers in a TiO₂ film as electrode. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 97. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-97>
- Joshi, P., Zhou, Z., Poudel, P., Thapa, A., Wu, X. F., & Qiao, Q. (2012). Nickel incorporated carbon nanotube/nanofiber composites as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 4(18), 5659–5664. <https://doi.org/10.1039/c2nr31379k>
- Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., & Kim, K. H. (2018). Solar energy: Potential and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(September 2017), 894–900. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094>
- Kaloyanov, N., Alexandrova, R., Wesselinova, D. W., Mayer-Figge, H., Sheldrick, W. S., & Dimitrov, G. D. (2011). Self-assembly of novel molecular complexes of 1,10-phenanthroline and 5-amino-1,10-phenanthroline and evaluation of their in vitro antitumour activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(6), 1992–1996. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.02.018>
- Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world: - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092–1105. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.022>
- Khan, S. (2007). Electrospinning polymer nanofibers-electrical and optical characterization. Ohio University. Retrieved from <https://etd.ohiolink.edu/>
- Khanmirzaei, M. H., Ramesh, S., & Ramesh, K. (2015). Hydroxypropyl Cellulose Based Non-Volatile Gel Polymer Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications using 1-methyl-3-propylimidazolium iodide ionic liquid. *Scientific Reports*, 5(November), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep18056>
- Kim, I.-D., Hong, J.-M., Lee, B. H., Kim, D. Y., Jeon, E.-K., Choi, D.-K., & Yang, D.-J. (2007). Dye-sensitized solar cells using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats. *Applied Physics Letters*, 91(16), 163109. <https://doi.org/10.1063/1.2799581>
- Krishnamoorthy, T., Thavasi, V., Subodh G, M., & Ramakrishna, S. (2011). A first report on the fabrication of vertically aligned anatase TiO₂ nanowires by electrospinning: Preferred architecture for nanostructured solar cells. *Energy and Environmental Science*, 4(8), 2807–2812. <https://doi.org/10.1039/c1ee01315g>
- Kumar, A., Jose, R., Fujihara, K., Wang, J., Ramakrishna, S., Kumar, A., ... Ramakrishna, S. (2007). Structural and Optical Properties of Electrospun TiO Nanofibers Structural and Optical Properties of Electrospun TiO 2 Nanofibers, 19(November), 6536–6542. <https://doi.org/10.1021/cm702601t>
- Lasnier, F., & Ang, T. (2013). Photovoltaic Engineering Handbook. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Laudenslager, M. J., Scheffler, R. H., & Sigmund, W. M. (2010). Electrospun materials for energy harvesting, conversion, and storage: A review. *Pure and Applied Chemistry*, 82(11), 2137–2156. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-49>
- Le Viet, A., Jose, R., Reddy, M. V., Chowdari, B. V. R., & Ramakrishna, S. (2010). Nb2O5 Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21795–21800. <https://doi.org/10.1021/jp106515k>
- Lewis S. Nathan. (2016). Research opportunities to advance solar energy utilization. *Science*, 351(6271), aad1920-1–9. <https://doi.org/10.1126/science.aad1920.22>
- Li, F., Wang, G., Jiao, Y., Li, J., & Xie, S. (2014). Efficiency enhancement of ZnO-based dye-sensitized solar cell by hollow TiO2 nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 611, 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.100>
- Li, L., Zhang, X., Wang, D., Zhang, W., Li, X., Zhao, X., ... Wu, M. (2018). Electrospinning synthesis of high performance carbon nanofiber coated flower-like MoS2 nanosheets for dye-sensitized solar cells counter electrode. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.113>
- Li, T., & Dagenais, M. (2015). Modified Shockley-Queisser limit for quantum dot solar cells. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015, 1–4. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7355808>
- Louis, B., Detoni, C., Carvalho, N. M. F., Duarte, C. D., & Antunes, O. A. C. (2009). Cu(II) bipyridine and phenantroline complexes: Tailor-made catalysts for the selective oxidation of tetralin. *Applied Catalysis A: General*, 360(2), 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.022>
- Mali, S. S., Patil, P. S., & Hong, C. K. (2014). Low-cost electrospun highly crystalline kesterite Cu2ZnSnS4 nanofiber counter electrodes for efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(3), 1688–1696. <https://doi.org/10.1021/am404586n>
- Mann, S. A., Grote, R. R., Osgood, R. M., Alù, A., & Garnett, E. C. (2016). Opportunities and Limitations for Nanophotonic Structures to Exceed the Shockley-Queisser Limit. *ACS Nano*, 10(9), 8620–8631. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03950>
- Marrella, A., Tedeschi, G., Giannoni, P., Lagazzo, A., Sbrana, F., Barberis, F., ... Scaglione, S. (2018). “Green-reduced” graphene oxide induces in vitro an enhanced biomimetic mineralization of polycaprolactone electrospun meshes. *Materials Science and Engineering: C*, 93, 1044–1053. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.052>
- McCauley, D., & McCauley, D. (2018). Alternative Energy Sources and Energy Justice. *Energy Justice*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62494-5_3
- Mingsukang, M. A. (2017). Third-Generation-Sensitized Solar Cells. In M. H. B. Das & A. K. A. E.- Narottam (Eds.), *Nanostructured Solar Cells* (p. Ch.--2). Rijeka: IntechOpen. Retrieved from <https://doi.org/10.5772/65290>

- Mingsukang, M. A. (2017). Third-Generation-Sensitized Solar Solar Cells. In Mohd Hamdi Buraidah and Abdul Kariem Arof ED1 - Narottam Das (Ed.), *Nanostructured Solar Cells*. Rijeka: IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/65290>
- Mochane, M. J., Motsoeneng, T. S., Sadiku, E. R., Mokhena, T. C., & Sefadi, J. S. (2019). Morphology and Properties of Electrospun PCL and Its Composites for Medical Applications: A Mini Review. *Applied Sciences*, 9(11), 2205. <https://doi.org/10.3390/app9112205>.
- Mohamed, A. A., & Selim, Y. (2017). Factors Affect Dye Sensitized Solar Cells performance, 3(1), 1–3.
- Mohammad Bagher, A. (2015). Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5), 94. <https://doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17>
- Motlak, M., Barakat, N. A. M., Akhtar, M. S., & Hamza, A. M. (2015). Influence of GO incorporation in TiO₂ nano fibers on the electrode efficiency in dye-sensitized solar cells, 41, 1205–1212. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.049>
- Mozaffari, S., Nateghi, M. R., & Zarandi, M. B. (2017). An overview of the Challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71(December), 675–686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.096>
- Murugadoss, V., Arunachalam, S., Elayappan, V., & Angaiah, S. (2018). Development of electrospun PAN/CoS nanocomposite membrane electrolyte for high-performance DSSC. *Ionics*, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2540-4>
- Noman, M. A. A., Abden, M. J., & Islam, M. A. (2018). Germanium Telluride Absorber Layer, A proposal for Low Illumination Photovoltaic Application Using AMPS 1D. *International Conference on Computer, Communication, Chemical, Material and Electronic Engineering, IC4ME2 2018*, (April). <https://doi.org/10.1109/IC4ME2.2018.8465494>
- Parisi, M. L., Maranghi, S., & Basosi, R. (2014). The evolution of the dye sensitized solar cells from Gratzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 39, 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.079>
- Park, S.-H., Won, D.-H., Choi, H.-J., Hwang, W.-P., Jang, S., Kim, J.-H., ... Kim, M.-R. (2011). Dye-sensitized solar cells based on electrospun polymer blends as electrolytes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1), 296–300. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.029>
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2008). *Introduction to Spectroscopy* (4th editio). Belmont, California: Cengage Learning. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=FkaNODwk0FQC>.
- Peng, S., Zhu, P., Wu, Y., Mhaisalkar, S. G., & Ramakrishna, S. (2012). Electrospun conductive polyaniline-polylactic acid composite nanofibers as counter electrodes for rigid and flexible

dye-sensitized solar cells. RSC Advances, 2(2), 652–657.
<https://doi.org/10.1039/c1ra00618e>

- Prado-Prone, G., Silva-Bermudez, P., Almaguer-Flores, A., García-Macedo, J. A., García, V. I., Rodil, S. E., ... Velasquillo, C. (2018). Enhanced antibacterial nanocomposite mats by coaxial electrospinning of polycaprolactone fibers loaded with Zn-based nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 14(5), 1695–1706. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.04.005>.
- Rameez, M., Saranya, K., Subramania, A., Sivasankar, N., & Mallick, S. (2016). Bimetal (Ni–Co) nanoparticles-incorporated electrospun carbon nanofibers as an alternative counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 122(2), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9577-2>
- Reinders, A., Verlinden, P., van Sark, W., & Freundlich, A. (2017). *Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications*. Wiley. Retrieved from <https://books.google.es/books?id=N-YbBgAAQBAJ>
- REN21. (2018). *Renewables 2018 Global status report*. Retrieved from [ren21.net/gsr-2018/pages/summary/summary/](https://www.ren21.net/gsr-2018/pages/summary/summary/)
- RENI. (2012). *PV Power Plants 2012 Industry Guide*. Solarpraxis AG, 108. Retrieved from http://www.pv-power-plants.com/fileadmin/user_upload/pdf/PVPP12_low.pdf
- Ruiz, P., Ortiz, R., Perelló, L., Alzuet, G., González-Álvarez, M., Liu-González, M., & Sanz-Ruiz, F. (2007). Synthesis, structure, and nuclease properties of several binary and ternary complexes of copper(II) with norfloxacin and 1,10 phenantroline. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101(5), 831–840. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.01.009>
- Sadeek, S. A., & El-Hamid, S. M. A. (2016). Preparation, characterization and cytotoxicity studies of some transition metal complexes with ofloxacin and 1,10-phenanthroline mixed ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 175–185. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.101>
- Sahito, I. A., Ahmed, F., Khatri, Z., Sun, K. C., & Jeong, S. H. (2017). Enhanced ionic mobility and increased efficiency of dye-sensitized solar cell by adding lithium chloride in poly (vinylidene fluoride) nanofiber as electrolyte medium. *Journal of Materials Science*, 52(24), 13920–13929. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1473-z>
- Salam, Z., Vijayakumar, E., Subramania, A., Sivasankar, N., & Mallick, S. (2015). Graphene quantum dots decorated electrospun TiO₂ nanofibers as an effective photoanode for dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.001>
- Saranya, K., Subramania, A., & Sivasankar, N. (2015). Influence of earth-abundant bimetallic (Fe–Ni) nanoparticle-embedded CNFs as a low-cost counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 5(54), 43611–43619. <https://doi.org/10.1039/c5ra04963f>

- Saranya, K., Subramania, A., Sivasankar, N., & Mallick, S. (2016). Electrospun TiC embedded CNFs as a low-cost platinum-free counter electrode for dye-sensitized solar cell. *Materials Research Bulletin*, 75, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.028>
- Sengupta, D., Das, P., Mondal, B., & Mukherjee, K. (2016). Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 356–376. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.104>
- Seo, S. J., Yun, S. H., Woo, J. J., Park, D. W., Kang, M. S., Hinsch, A., & Moon, S. H. (2011). Preparation and characterization of quasi-solid-state electrolytes using a brominated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) electrospun nanofiber mat for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 13(12), 1391–1394. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.018>
- Sethupathy, M., Pandey, P., & Manisankar, P. (2014). Development of quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on an electrospun polyvinylidene fluoride-polyacrylonitrile membrane electrolyte. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(6), 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.40022>
- Shelke, R. S., Thombre, S. B., & Patrikar, S. R. (2013). Status and Perspectives of Dyes Used in Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Renewable Energy Resources*, 3, 12–19.
- Shi, X., Zhou, W., Ma, D., Ma, Q., Bridges, D., Ma, Y., & Hu, A. (2015). Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices. *J. Nanomaterials*, 16(1), 122:122-122:122. <https://doi.org/10.1155/2015/140716>
- Siegel, E. (n.d.). The Sun's Energy Doesn't Come from Fusing Hydrogen into Helium (Mostly). *Forbes*. Retrieved from <https://www.forbes.com/sites/startswithabang/2017/09/05/the-suns-energy-doesnt-come-from-fusing-hydrogen-into-helium-mostly/>
- Suhaimi, S., Shahimin, M. M., Alahmed, Z. A., Chyský, J., & Reshak, A. H. (2015). Materials for Enhanced Dye-sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application, 10, 2859–2871.
- Tayebjee, M. J. Y., McCamey, D. R., & Schmidt, T. W. (2015). Beyond shockley-queisser: Molecular approaches to high-efficiency photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(12), 2367–2378. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00716>
- Velasco-Barraza, R. D., Álvarez-Suarez, A. S., Villarreal-Gómez, L. J., Paz-González, J. A., & Vera-Graziano, R. (2016). Designing a Low-Cost Electrospinning Device for Practical Learning in a Bioengineering Biomaterials Course, 37(1), 27–36.
- Villarreal-Gómez, L. J., Cornejo-Bravo, J. M., Vera-Graziano, R., & Grande, D. (2016). Electrospinning as a powerful technique for biomedical applications: A critically selected survey. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 27(2), 157–176. <https://doi.org/10.1080/09205063.2015.1116885>

- Vougioukalakis, G. C., Philippopoulos, A. I., Stergiopoulos, T., & Falaras, P. (2011). Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21–22), 2602–2621. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.006>
- Wan, T., Ramakrishna, S., & Liu, Y. (2018). Recent progress in electrospinning TiO₂ nanostructured photo-anode of dye-sensitized solar cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(1), 45649. <https://doi.org/10.1002/app.45649>
- Weerasinghe, A. M. J. S., Dissanayake, M. A. K. L., & Senadeera, G. K. R. (2017). Application of electrospun cellulose acetate nanofibre membrane based quasi-solid state electrolyte for dye sensitized solar cells, 46(2), 93–98.
- Würfel, P., & Würfel, U. (2016). *Physics of Solar Cells* (3rd Editio). Boschstr: Wiley-VCH.
- Ye, M., Wen, X., Wang, M., Iocozzia, J., Zhang, N., Lin, C., & Lin, Z. (2015). Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 18(3), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.09.001>
- Yeoh, M.-E., & Chan, K.-Y. (2017). Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review. *International Journal of Energy Research*, 41(15), 2446–2467. <https://doi.org/10.1002/er.3764>
- Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., ... Yamamoto, K. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, 2(5). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>
- Yousef, A., Brooks, R. M., El-Newehy, M. H., Al-Deyab, S. S., & Kim, H. Y. (2017). Electrospun Co-TiC nanoparticles embedded on carbon nanofibers: Active and chemically stable counter electrode for methanol fuel cells and dye-sensitized solar cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 10407–10415. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.171>
- Zhang, C., Deng, L., Zhang, P., Ren, X., Li, Y., & He, T. (2017). Electrospun NiCo₂S₄ with extraordinary electrocatalytic activity as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(12), 3579–3588. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3692-2>
- Zhang, Q., & Cao, G. (2011). Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today*, 6(1), 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.12.007>
- Zhang, S., Zhu, Y., Tu, C., Wei, H., Yang, Z., Lin, L., ... Guo, Z. (2004). A novel cytotoxic ternary copper(II) complex of 1,10-phenanthroline and l-threonine with DNA nuclease activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98(12), 2099–2106. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.09.014>

Zhao, X. G., Jin, E. M., Park, J. Y., & Gu, H. B. (2014). Hybrid polymer electrolyte composite with SiO₂nanofiber filler for solid-state dye-sensitized solar cells. *Composites Science and Technology*, 103, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.020>.

ANEXOS

Representación gráfica de los datos de RMN (^1H , ^{13}C , ^{15}N , COSY, HSQC, HMBC) para

Ru-1:

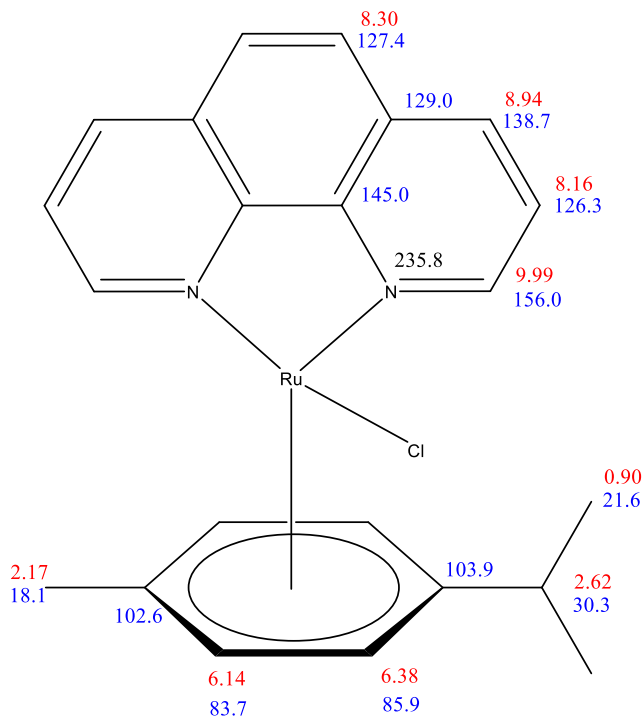


Figura S1. ^1H Datos de RMN en rojo, datos de ^{13}C NMR en azul y datos de ^{15}N NMR en negro.

HSQC

Grupo CH=N

9.99 156.0

Grupos CH aromático

6.14 83.7

6.38 85.9

8.16 126.3

8.30 127.4

8.94 138.7

Grupos alquilo CH_3

0.90 21.6

2.17 18.1

Grupos CH alquilo

2.62 30.3

Isopo carbonos

102.6

103.9

129.0

145.0

COSY

0.90 2.62

6.14 6.38

8.16 8.94

9.99

^1H - ^{13}C HMBC

0.90 $\leftrightarrow$ 21.6

2 $\leftrightarrow$ 30.3

3 $\leftrightarrow$ 103.9

2.17 $\leftrightarrow$ 83.75

2 $\leftrightarrow$ 102.6

2.62 $\leftrightarrow$ 21.6

3 $\leftrightarrow$ 85.9

2 $\leftrightarrow$ 103.9

6.14 $\leftrightarrow$ 85.9

3 $\leftrightarrow$ 103.9

6.38 $\leftrightarrow$ 83.7

3 $\leftrightarrow$ 102.6

8.16 $\leftrightarrow$ 126.3

9.99 $\leftrightarrow$ 156.0

8.30 $\leftrightarrow$ 127.4

8.94 $\leftrightarrow$ 138.7

235.8

8.16 $\leftrightarrow$ 129.9

2 $\leftrightarrow$ 156.0

8.30 $\leftrightarrow$ 129.9

3 $\leftrightarrow$ 138.7

3 $\leftrightarrow$ 145.0

8.94 $\leftrightarrow$ 127.4

3 $\leftrightarrow$ 145.0

3 $\leftrightarrow$ 156.0

9.99 $\leftrightarrow$ 126.3

3 $\leftrightarrow$ 138.7

3 $\leftrightarrow$ 145.0

8.16 $\leftrightarrow$ 126.3

9.99 $\leftrightarrow$ 156.0

8.30 $\leftrightarrow$ 127.4

8.94 $\leftrightarrow$ 138.7

235.8

8.16 $\leftrightarrow$ 126.3

9.99 $\leftrightarrow$ 156.0

8.30 $\leftrightarrow$ 127.4

8.94 $\leftrightarrow$ 138.7

235.8

235.8

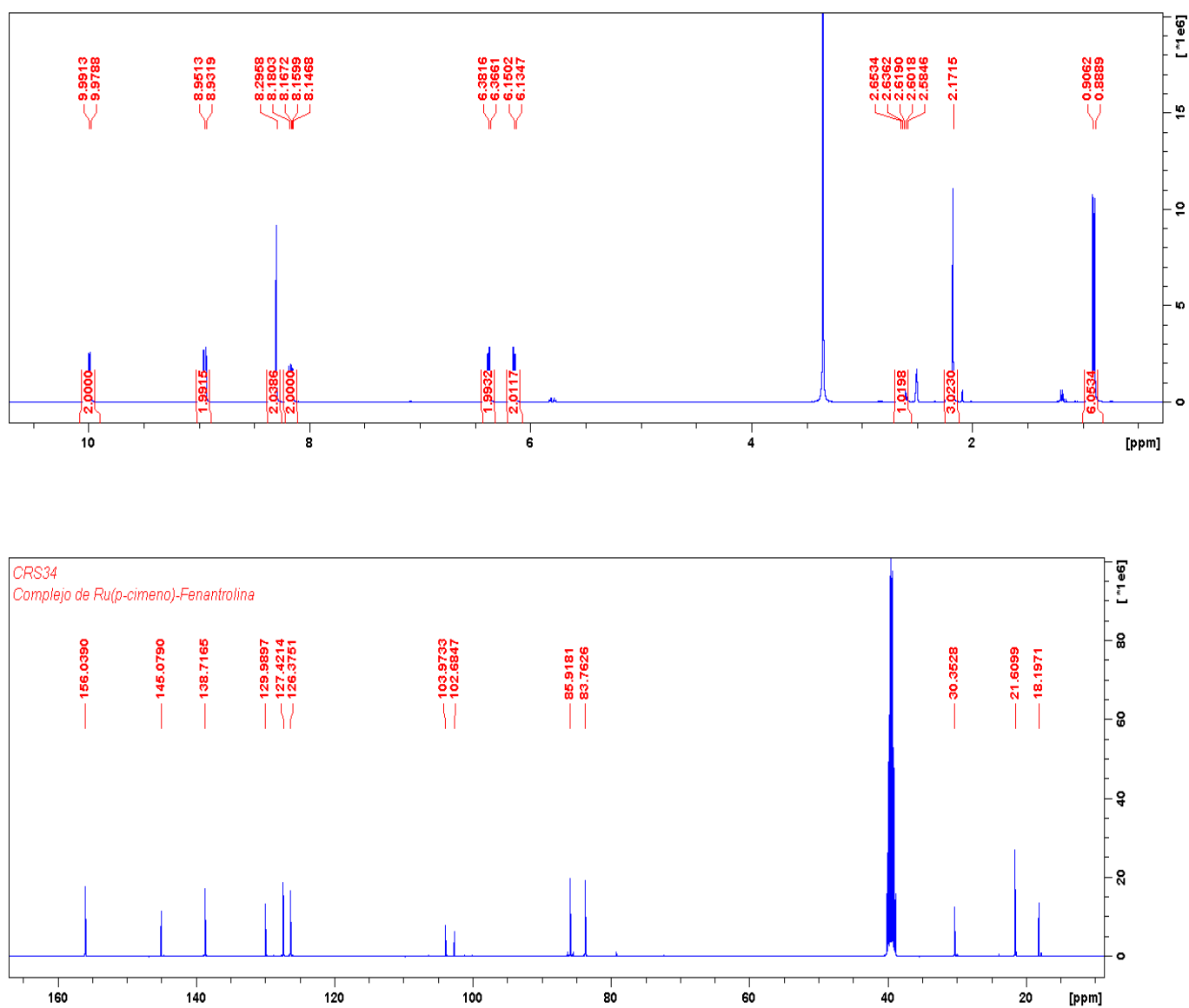


Figura S2. ^1H NMR y ^{13}C NMR de complejos de **Ru-1**

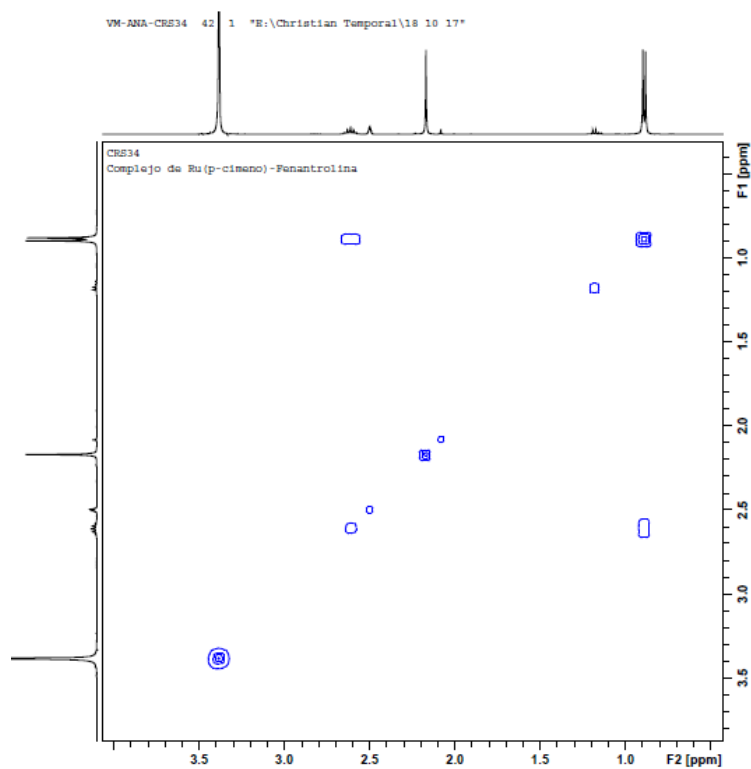


Figura S3. Ampliación de espectro COSY de **Ru-1** en DMSO_d₆ (A).

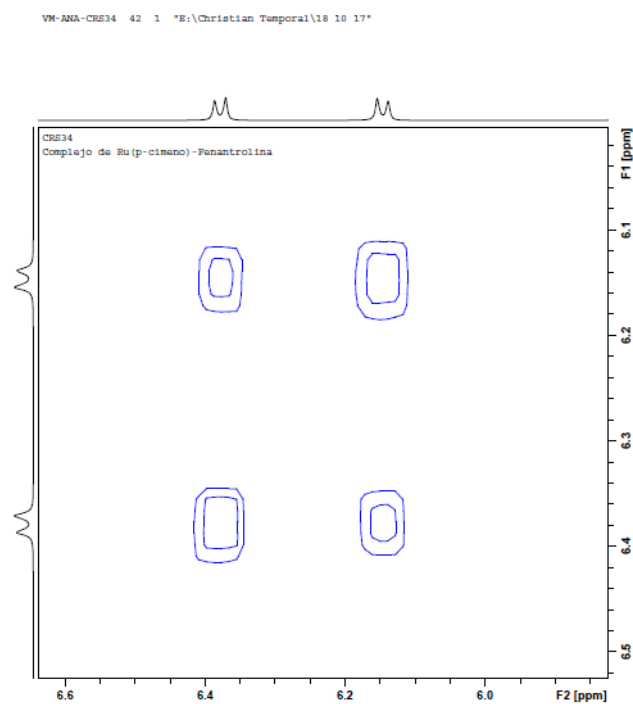


Figura S4. Ampliación de espectro COSY de **Ru-1** en DMSO_d₆ (B)

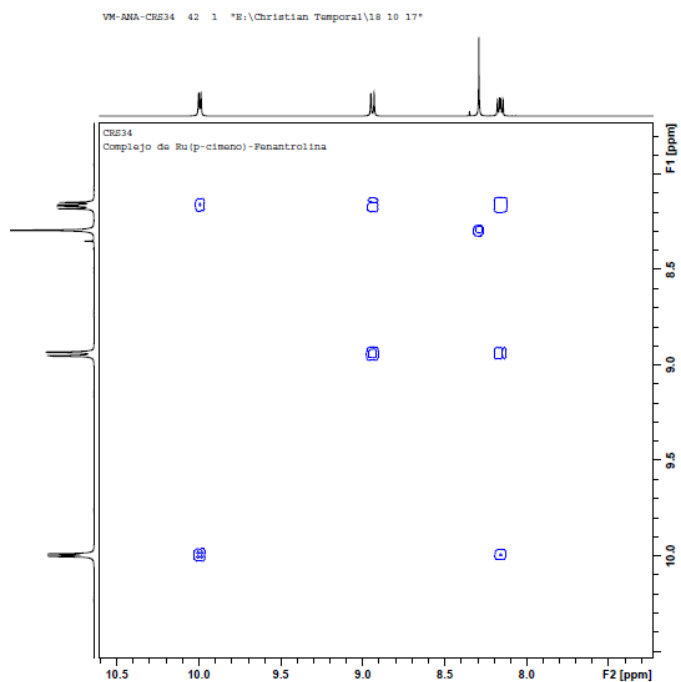


Figura S5. Ampliación de espectro COSY de **Ru-1** en DMSO_d₆ (C).

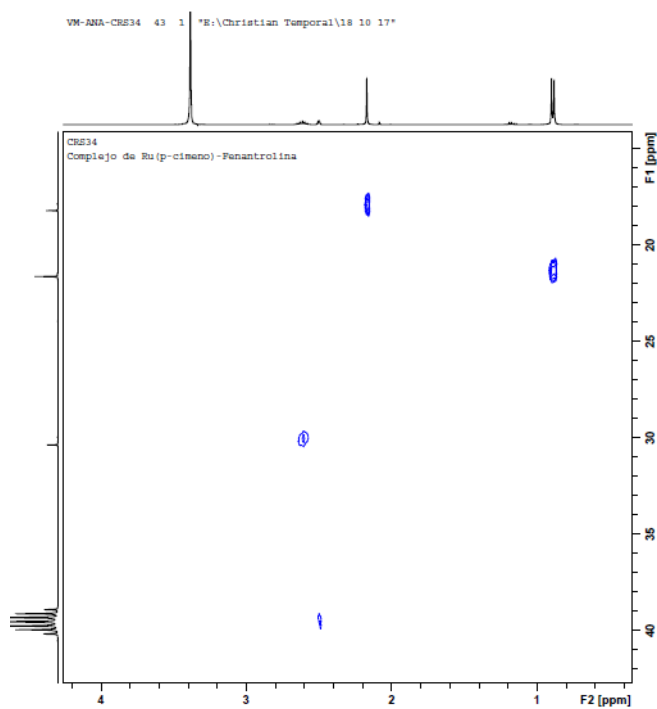


Figura S6. Ampliación de espectro HSQC de **Ru-1** en DMSO_d₆ (A).

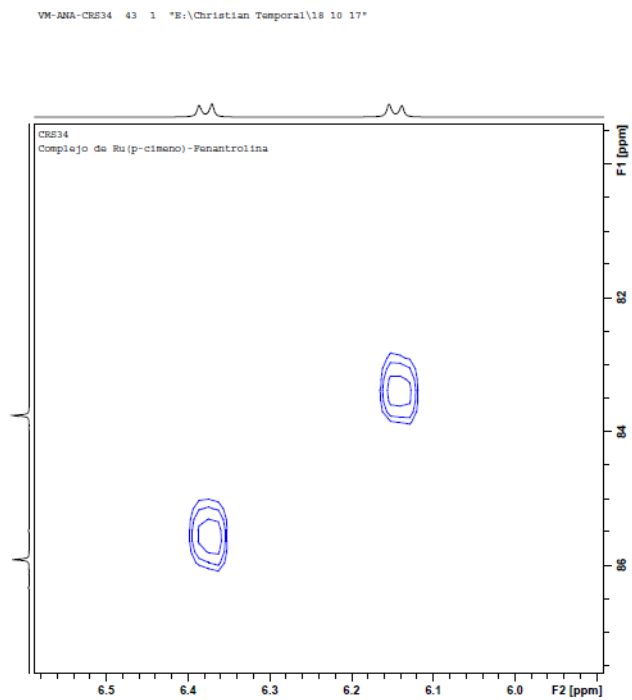


Figura S7. Ampliación de espectro HSQC de **Ru-1** en DMSO d_6 (B).

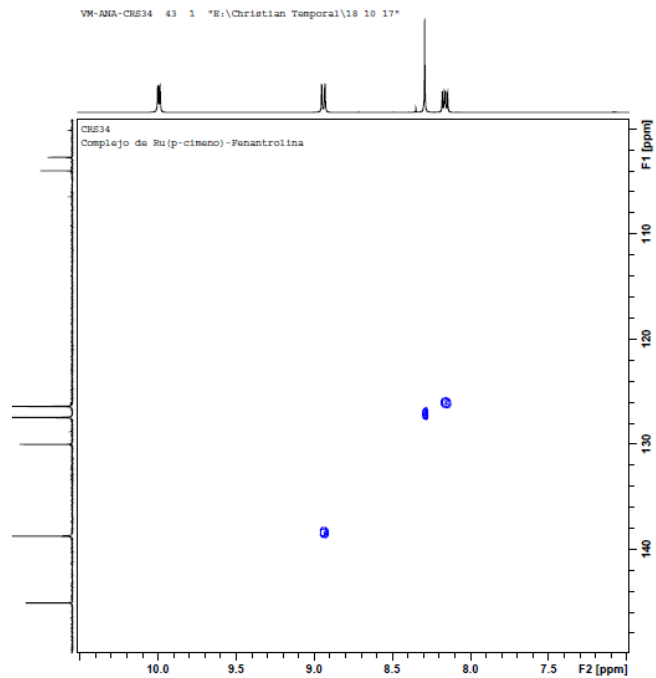


Figura S8. Ampliación de espectro HSQC de **Ru-1** en DMSO d_6 (C).

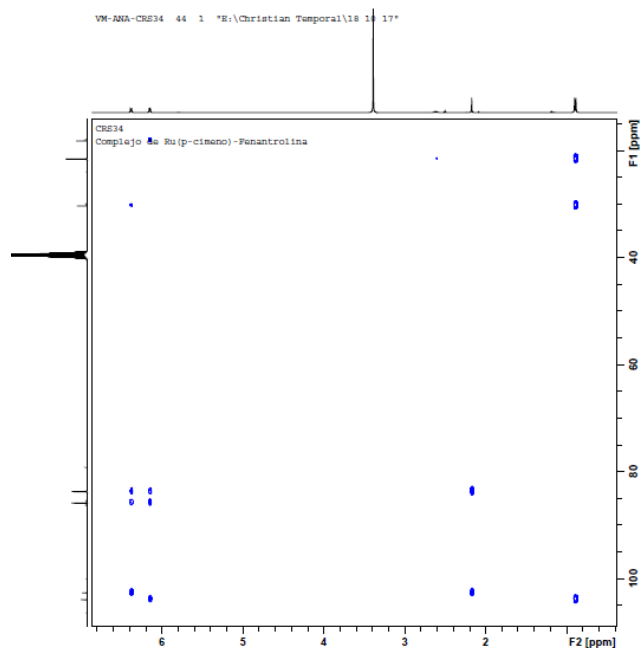


Figura S9. Ampliación de espectro HMBC de Ru-1 en DMSOd₆ (A).

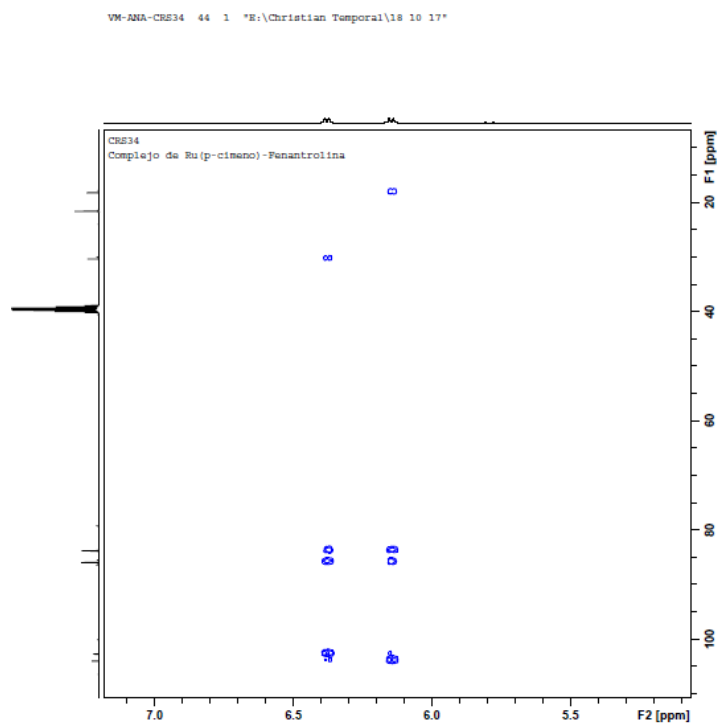


Figura S10. Ampliación de espectro HMBC de **Ru-1** en DMSOd₆ (B).

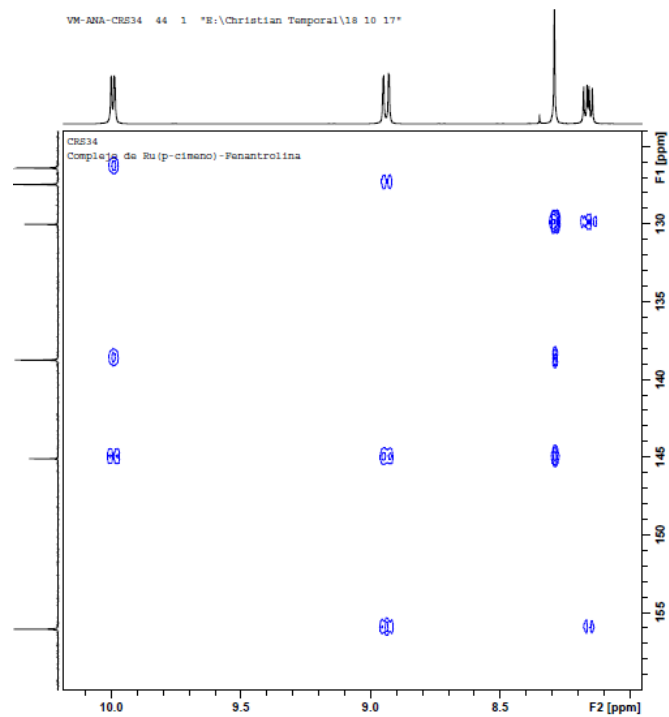


Figura S11. Ampliación de espectro HMBC de **Ru-1** en DMSO_d₆ (B).

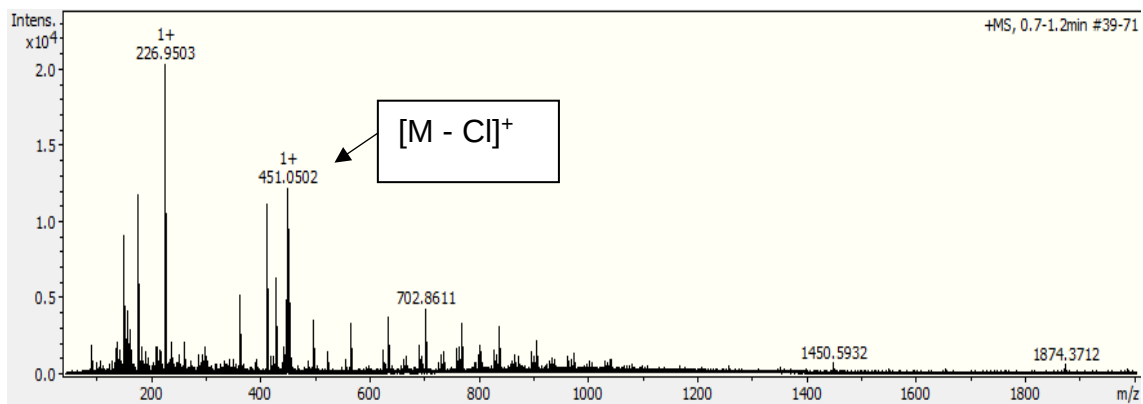


Figura S12. HRMS del compuesto **52**.

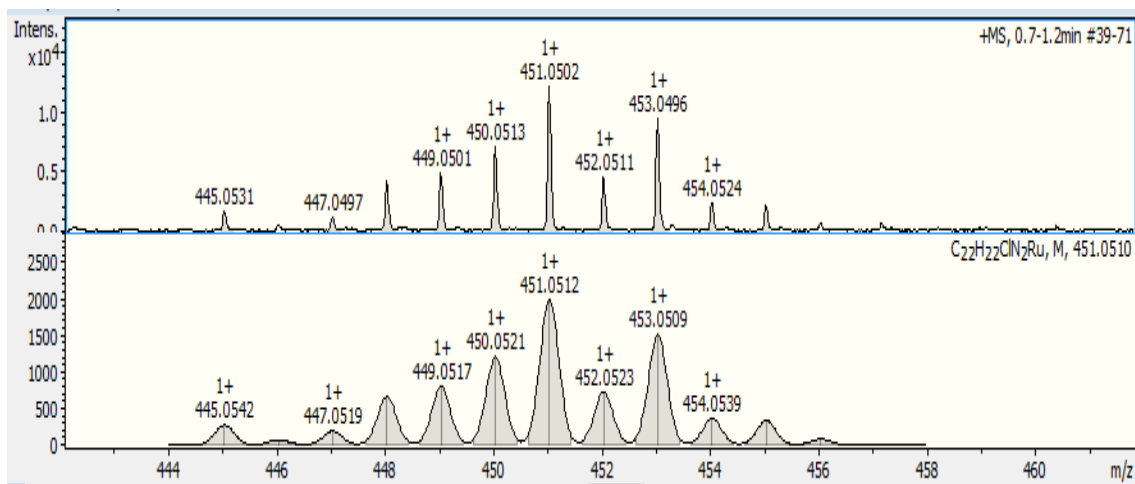


Figura S13. HRMS para Ru-1 (arriba) y espectro simulado (abajo), para $[M - Cl]^+$ del compuesto Ru-1.

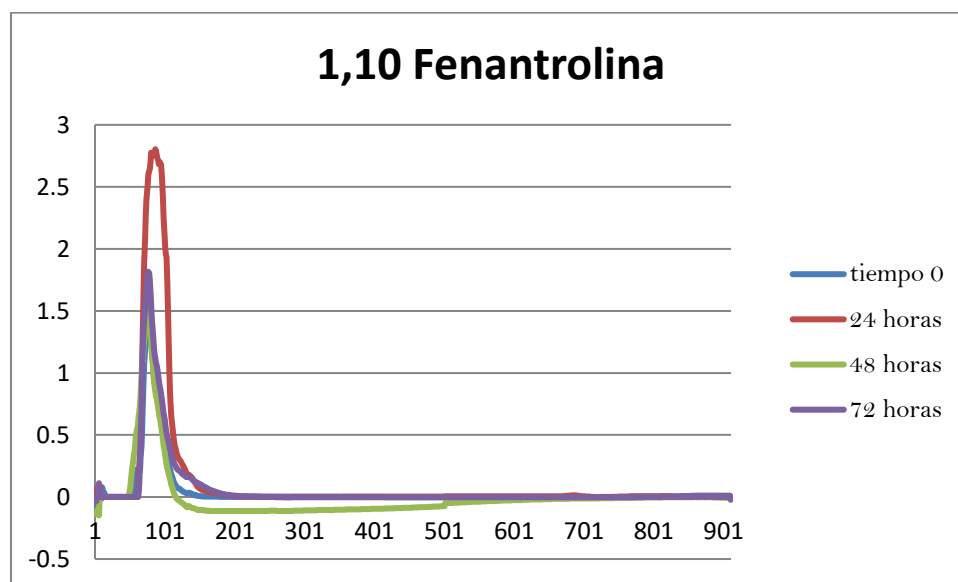


Figura S14. UV-Vis de 1, 10 Fenantrolina (1×10^{-4} M, DMSO).

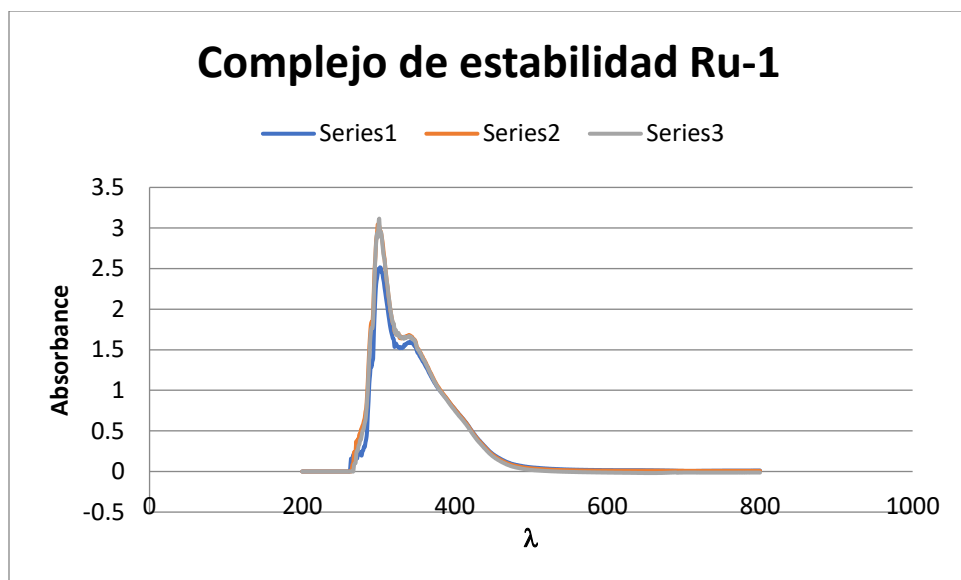


Figure S15. UV-Vis de **Ru-1** (1×10^{-4} M, DMSO).