

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



Estudio de Nanofibras de Poli (Caprolactona) / 5-amino-1,10-fenantrolina (p -cimeno) Rutenio (II) para su Uso en el Contra Electrodo de Celdas Solares Sensibilizadas por Tinte (DSSCs).

Tesis para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Jesse Gerardo López Covarrubias

Director de tesis:

Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez

Co-Director de tesis:

Dra. Ana Leticia Iglesias

Tijuana, Baja California, Septiembre, 2020

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

FOLIO No. 299

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

C. Jesse Gerardo López Covarrubias
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

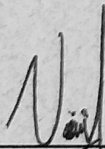
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

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) / 5-amino-1, 10-fenantrolina
(p-cimeno) Rutenio (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:

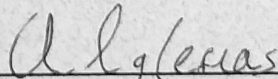
- I.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
- II.- JUSTIFICACIÓN Y USO DE LOS RESULTADOS
- III.- FUNDAMENTO TEÓRICO
- IV.- OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN
- V.- HIPÓTESIS
- VI.- METODOLOGÍA
- VII.- RESULTADOS Y DISCUSIONES
- VIII.- ABREVIACIONES
- IX.- BIBLIOGRAFÍA



Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez
Director de Tesis

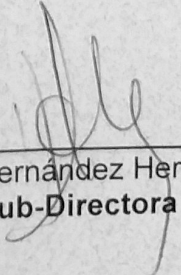
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



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,
Adriana Covarrubias Blanco,
Te amo.**

AGRADECIMIENTOS

Quisiera primeramente agradecer a la Universidad Autónoma de Baja California, por ser mi casa de estudios en mi formación profesional, por contribuir en esta etapa de logros, esfuerzo y dedicación, y de satisfacción personal porque ha valido la pena, por abrirme paso a conocer personas excepcionales. Por transmitirme el honor de ser un cimarrón y de portar su escudo a donde sea que valla.

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (FCQI) y al programa de Maestría y Doctorado de Ciencias e Ingeniería (MyDCI), sus catedráticos, en especial al Dr. Juan Cruz Reyes, quien me brindó su sabiduría en el panorama de investigación científica, asesoró y contribuyó como pilar en gran medida de este logro.

A mi director y co-director de tesis; Dr. Luis J. Villarreal Gómez y Dra. Ana Leticia Iglesias, por compartir sus conocimientos y permitirme trabajar en el desarrollo de la presente tesis utilizando los laboratorios, insumos y equipo de electrohilado de Bioingeniería – FCITEC.

Al Dr. Eduardo López Maldonado y la Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán por haberme abierto sus laboratorios para cumplir los objetivos experimentales y de caracterización, por su amistad y el haberme brindado sus conocimientos, por su tiempo, apoyo y dedicación me fue posible culminar el presente trabajo.

Al Departamento de Mecánica e Ingeniería Aeroespacial de la UC San Diego, Dra. Olivia A. Graeve por su apoyo en permitirme utilizar sus instalaciones para estudios de caracterización de materiales.

Así como, al Consejo Nacional de Ciencia de la Tecnología (CONACYT), por haberme brindado la oportunidad de ser acreedor de la beca N°895960, la cual me fue indispensable para culminar mis estudios de posgrado. A mi país, México.

Por último, un agradecimiento especial a mi colega, y pareja, Ing. Laura Soto Muñoz, por ser el pilar inamovible que me da fortaleza, en este bello trayecto espacio-tiempo, estando ahí a cada paso de este logro profesional. *Non c'è nulla da temere, nulla può privarci del nostro destino, è un dono* (Dante Alighieri, 1265-1321).

INDICE

| | |
|---|-----------|
| DEDICATORIA..... | 2 |
| AGRADECIMIENTOS | 3 |
| INDICE | 4 |
| RESUMEN..... | 7 |
| I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 8 |
| II. JUSTIFICACIÓN Y USO DE LOS RESULTADOS | 9 |
| III. FUNDAMENTO TEÓRICO | 10 |
| 3.1. Energía solar fotovoltaica | 10 |
| 3.2. Efecto fotovoltaico | 11 |
| 3.3. Fundamentos de celdas solares DSSCs | 12 |
| 3.4. Energía Solar Fotovoltaica | 12 |
| 3.5. Límite Shockley-Queisser..... | 13 |
| 3.6. Tipos de celdas solares | 14 |
| 3.7. Celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSCs) | 15 |
| 3.7.1. Componentes de DSSCs | 16 |
| 3.7.1.1. Fotoánodo | 17 |
| 3.7.1.2. Capa sensibilizada por tinte | 18 |
| 3.7.1.3. Electrolito | 18 |
| 3.7.1.4. Contraelectrodo..... | 18 |
| 3.7.2. Principio de funcionamiento | 19 |
| 3.7.3. Naturaleza del tinte sensibilizado..... | 19 |
| 3.7.4. Antecedentes del Uso de complejos de Ru(II) como parte de las DSSC | 20 |
| 3.7.5. Aplicaciones..... | 20 |
| 3.8. Técnica de electrohilado..... | 21 |
| 3.8.1. Parámetros y condiciones de electrohilado..... | 22 |
| 3.8.1.1. Solución polimérica utilizada para producir el efecto fotovoltaico | 23 |
| 3.8.1.2. Características de la morfología de la fibra | 23 |
| 3.8.2. Electrohilado aplicado a DSSC | 23 |

| | |
|--|-----------|
| 3.8.2.1. Fotoánodos | 24 |
| 3.8.2.2. Contraelectrodo..... | 29 |
| 3.8.2.3. Electrolito | 35 |
| 3.8.2.4. Participación de compuestos de Ru (II) como material de contraelectrodo en DSSC | 41 |
| IV. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN..... | 42 |
| 4.1. Objetivo General..... | 42 |
| 4.2. Objetivos específicos..... | 42 |
| V. HIPÓTESIS..... | 42 |
| VI. METODOLOGÍA..... | 43 |
| 6.1 Reactivos utilizados | 43 |
| 6.2 Preparación de solución polimérica (PCL)..... | 44 |
| 6.3 Conjugación del complejo de Ru (Ru-2) con PCL | 44 |
| 6.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 45 |
| 6.6. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 46 |
| 6.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 46 |
| 6.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 47 |
| 6.9. Voltamperometría Cíclica (VC) | 47 |
| VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 47 |
| 7.1. Síntesis y caracterización del complejo de Ru (II) | 47 |
| 7.1.1. Solución de [RuCl (<i>p</i> -cymene) (Nfna)] Cl (Ru-2)..... | 48 |
| 7.1.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)..... | 49 |
| 7.1.3. Espectroscopia UV-Vis | 51 |
| 7.1.4. Espectroscopia de IR | 52 |
| 7.2. Electrohilado de PCL..... | 53 |
| 7.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 54 |
| 7.3.1. Fibras de PCLc | 55 |
| 7.3.2. Fibras de PCL/Ru-2 0.1% | 57 |
| 7.3.3. Fibras de PCL/Ru-2 0.5% | 61 |

| | |
|---|-----------|
| 7.3.4. Fibras de PCL/Ru-2 1.0% | 64 |
| 7.4. Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR) | 68 |
| 7.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 71 |
| 7.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 72 |
| 7.7 Voltamperometría Cíclica (VC) | 74 |
| 7.8 Interacción del complejo de Ru (II) con las fibras de PCL | 76 |
| VIII. ABREVIACIONES | 78 |
| IX. BIBLIOGRAFÍA..... | 81 |

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se centra en la síntesis y caracterización de nanofibras producto de la técnica de electrohilado para su aplicación como contraelectrodo en celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSCs). Para su funcionalización fue utilizado dímero de dicloruro de (*p-cimeno*) Rutenio (II) como centro metálico y 5-amino-1,10-fenantrolina como ligante, como medio de deposición fue utilizado poli (caprolactona) (PCL) en solución con cloroformo como disolvente en la cual se hicieron variaciones del complejo de rutenio (**Ru-2**) al 0.1 wt. %, 0.5 wt. % y 1 wt.%. Se realizaron estudios de caracterización térmica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA) con el propósito de valorar el comportamiento de la muestra a variaciones de temperatura; así también, variaciones en peso involucrados. Se tomó lectura de Espectroscopia de Transmisión Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para observar la interacción de enlaces de nuestro complejo de rutenio y la base de PCL. Por último, por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se evaluaron los andamios estructuralmente y morfológicamente su porosidad. Dichas fibras poseen una morfología homogénea, sin bulbos, pero con incrustaciones sólidas evidentes en la superficie, con fibras entre los ~ 10 a 25 μm y porcentajes de porosidad entre los ~45%. A pesar de que la espectroscopia FTIR no adiciona evidencia de la incorporación del complejo en las fibras poliméricas. Los termogramas TGA y DSC muestran pequeñas variaciones de temperatura que demuestran su incorporación. Así mismo, la temperatura de fusión y degradación de las fibras son adecuadas para su uso en una celda solar sensibilizada con tinte. Como trabajo futuro, se evaluará la conductividad de las fibras y sus propiedades mecánicas, para así demostrar por completo su potencial uso en dicha aplicación.

Palabras clave: Celdas solares sensibilizadas con tinte; complejos de Rutenio; poli (caprolactona); electrohilado.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, existe una demanda energética a satisfacer acompañada de la necesidad global del reemplazo de los sistemas energéticos basados en combustibles fósiles por fuentes de energía renovable; menos contaminantes y competitivos en costos de producción, esto ha generado un gran número de inversiones para su investigación, desarrollo de prototipos e implementación de proyectos. Dichos retos han impulsado a la comunidad científica a desarrollar avances en materiales con mejores propiedades fisicoquímicas que los convencionales para su uso en métodos más eficientes de transformación de la energía. La energía solar fotovoltaica ha ganado impulso a nivel global debido a ser un recurso al alcance de todos con un mínimo de complejidad en su generación y su práctica instalación desde el nivel residencial hasta el industrial, esto ha generado un alto nivel de interés en la generación patentes y la ambición de alcanzar niveles cada vez mayores de eficiencia en conversión de la energía emitida por el sol.

II. JUSTIFICACIÓN Y USO DE LOS RESULTADOS

La intención de este trabajo es evaluar la potencial aplicación de fibras poliméricas cargadas con el complejo **Ru-2** fabricadas por la técnica de electrohilado para ser utilizadas en celdas solares orgánicas sensibilizadas por tinte, donde se busca explotar la estructura tridimensional y amplia área superficial de los andamios electrohilados. Así mismo, la alta conductividad del complejo y las fibras permitirá a las fibras ser un sistema de transferencia de electrones y así capturar y almacenar energía. La intención de este trabajo es la síntesis y caracterización de las fibras. Dando lugar a resultados base para la construcción de una celda solar orgánica.

III. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica ha sido una tecnología de generación de energía renovable que ha ganado impulso año tras año, el sector se ha caracterizado sus bajos costos a nivel residencial e industrial, subsidios gubernamentales con atractivas bonificaciones por capacidad instalada impulsando así la autogeneración.

En la transición energética del año 2017, la tecnología de generación de energía con mayor capacidad instalada en el mundo fue solar fotovoltaica, rompió récord en su capacidad neta comparado a cualquier otro tipo de tecnología de generación de energía, incluyendo las adiciones adyacentes de combustibles fósiles y energía nuclear combinados. Con un aumento del 29% (98 GW) respecto al año 2016, se obtuvo para fines del 2017 un total de 402 GW con el cual se promedia el equivalente por hora anual de 40k paneles solares instalados (REN21, 2018).

Realizando un análisis de los objetivos en el Acuerdo de París, éstos pretenden conseguir la descarbonización mediante una serie de estrategias de política interna y compromisos en cada país, con ayuda de la ciencia y tecnología. Aún en ello, persisten inconsistencias entre objetivos ya que dichas estrategias se les cataloga ambiguas. Los modelos de descarbonización tienen como finalidad la transición energética: interrupción, innovación y cambio no lineal en el comportamiento humano (Rockström et al., 2020).

Nuestra demanda energética mundial actual, los recursos fósiles representan más del 80%, se prevé según las Perspectivas de Tecnologías Energéticas de la Agencia Internacional de Energía que para el 2050, se logre disminuir a un 50% (Macelroy, 2016).

3.2. Efecto fotovoltaico

Este efecto es el principio de funcionamiento de una celda solar fotovoltaica y consiste en convertir la luz solar en electricidad directamente sin ninguna interfaz para su conversión. El principio es activar electrones dando energía adicional, en otras palabras, los electrones se activan desde un estado de menor energía a un estado de mayor energía a partir de la adición de energía de la luz solar. Esta activación a su vez creará una cantidad de agujeros y electrones libres en el semiconductor, dando electricidad (Kannan & Vakeesan, 2016).

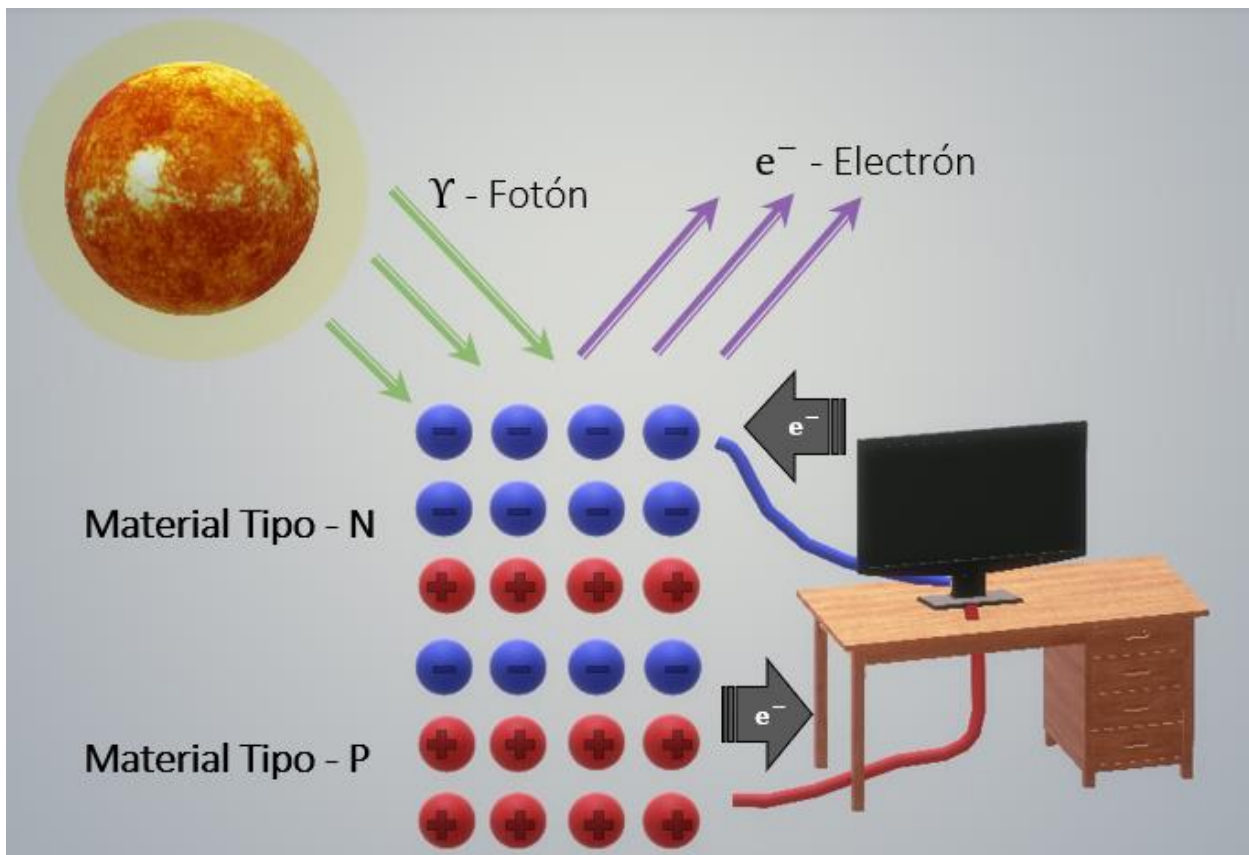


Figura 1. Principio de efecto fotovoltaico: fotones impactan la superficie de un material del Tipo-N; este material posee en su composición química un exceso de electrones en su última capa de valencia por lo que genera un salto electrónico al material Tipo-P; que posee huecos, produciendo en conjunto un movimiento de electrones al cerrar el circuito.

3.3. Fundamentos de celdas solares DSSCs

Michael Grätzel y Brian O'Regan en 1991 desarrollaron una célula solar usando una combinación de capas; una capa de óxido de titanio nanoestructurado (IV) (TiO_2) con un complejo de rutenio (II) como un fotoánodo; con este cambio en el proceso de fabricación se logró un aumento del 7% en la eficiencia del DSSC (Parisi, Maranghi, & Basosi, 2014). Debido a su producción de bajo costo y a su propiedad ecológica, este grupo de células solares de película delgada ha atraído una atención considerable (Roslan et al., 2018).

Aunque el trabajo sobre células solares sensibilizadas por tinte (DSSC) fue iniciado en 1991, la investigación ha avanzado a un ritmo rápido y se ha realizado una cantidad considerable de trabajo para mejorar la eficiencia del dispositivo original de 7.1% a 13% en 2014, un nivel que se considera necesario para uso comercial (Gong, Sumathy, Qiao, & Zhou, 2017).

3.4. Energía Solar Fotovoltaica

El sistema fotovoltaico consta de componentes, tales como celdas, módulos y matrices para generar energía. Adicionalmente, se utilizan diversos medios para regular y controlar estructuras; con ello mejorar la eficiencia operativa mediante un seguimiento solar, dispositivos electrónicos, conexiones eléctricas y dispositivos mecánicos. Los sistemas fotovoltaicos se clasifican en kilovatios pico (kWp), que es una cantidad de energía eléctrica entregada por un sistema fotovoltaico en un día despejado (Kannan & Vakeesan, 2016).

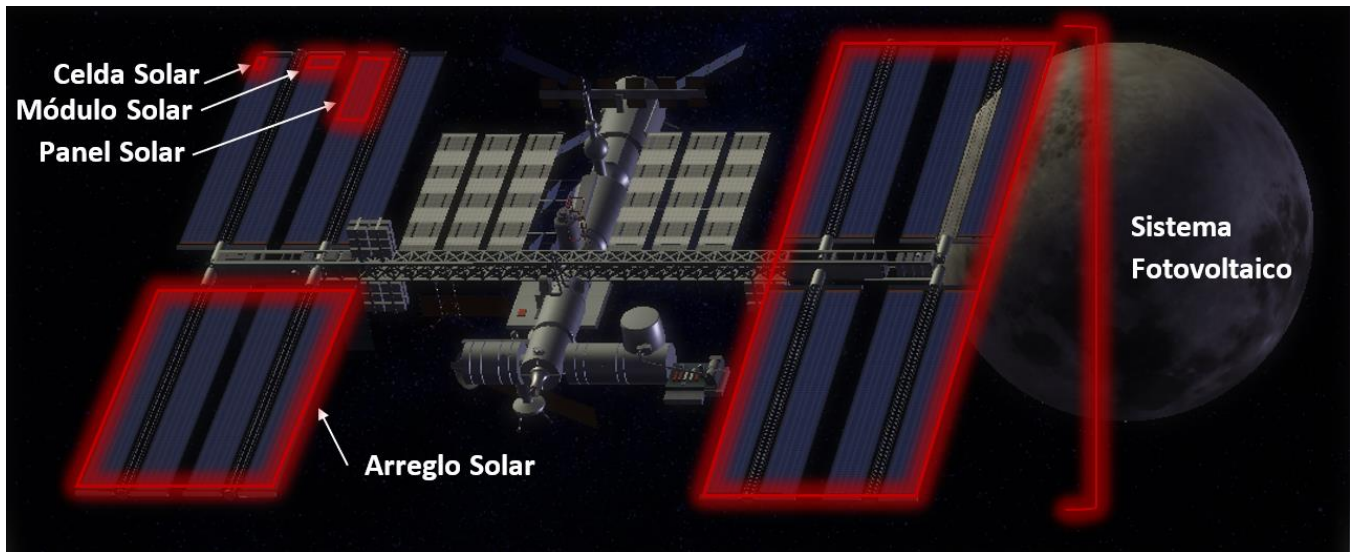


Figura 2. Componentes de un sistema fotovoltaico: celda solar, módulo solar, panel solar y finalmente el conjunto constituye un arreglo solar o sistema fotovoltaico.

3.5. Límite Shockley-Queisser

Fue encontrado por Shockley y Queisser en 1961. Se basa en el supuesto de que la energía química puede ser retirada del semiconductor sin pérdidas. Un transporte sin pérdidas de electrones y agujeros fuera del semiconductor implicaría que las fuerzas motrices que impulsan los electrones y agujeros son cero; de lo contrario la energía disipada por ellos en el transporte sería una pérdida (Würfel & Würfel, 2016).

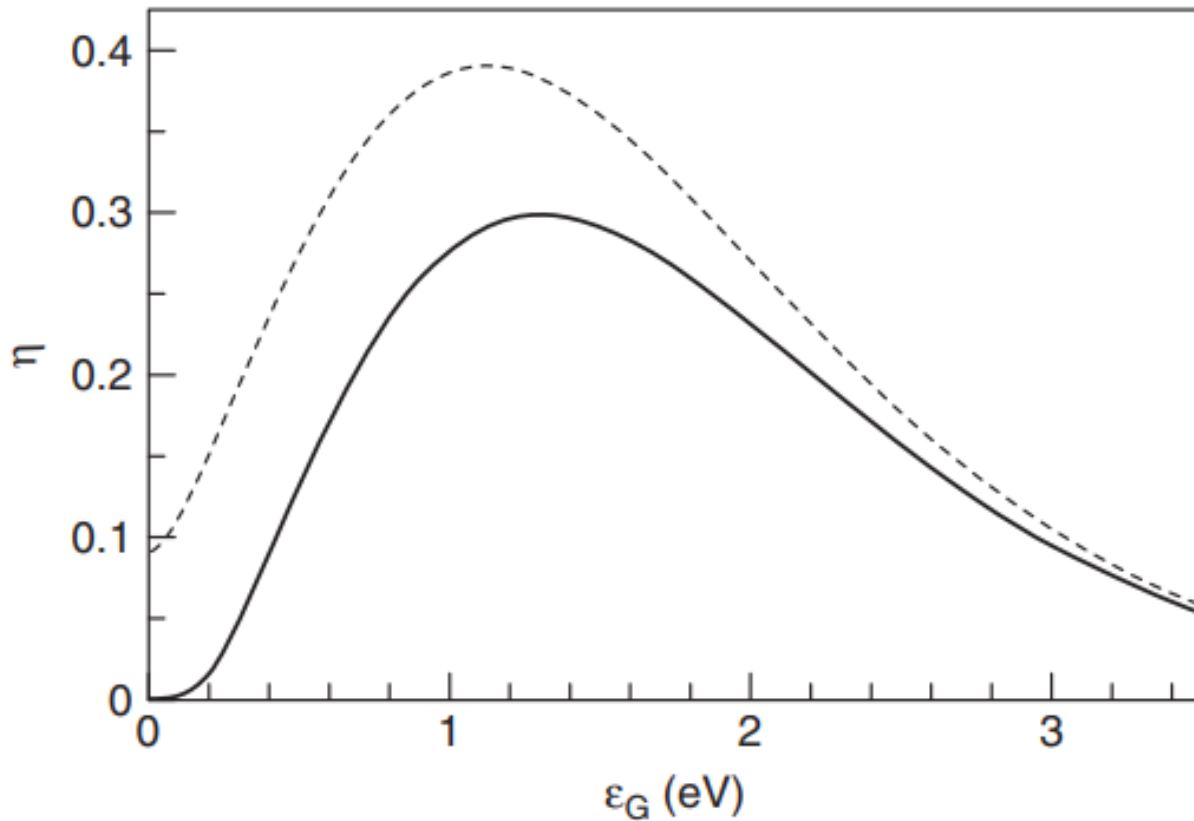


Figura 3. Eficiencia de las células solares con recombinación radiativa sólo en función de su brecha de energía para el espectro, no concentrado (línea continua) y para la concentración completa (línea discontinua) (Würfel & Würfel, 2016).

3.6. Tipos de celdas solares

Los materiales semiconductores actualmente utilizados o considerados para las células solares fotovoltaicas incluyen silicio monocristalino, silicio policristalino, silicio amorfo, GaAs, InP, CdS, CdTe, Cu-III- VI₂ compuestos de calcopirita (CuGaS₂, CuInSe₂, Cu (Ga,In) Se₂, etc.), y compuestos de Cu₂-II-IV-VI₄ (CZTS, CZTSe, etc.). Las capas de película delgada también se han investigado y han mostrado propiedades prometedoras en términos de eficiencia de células solares (Adachi, 2015).

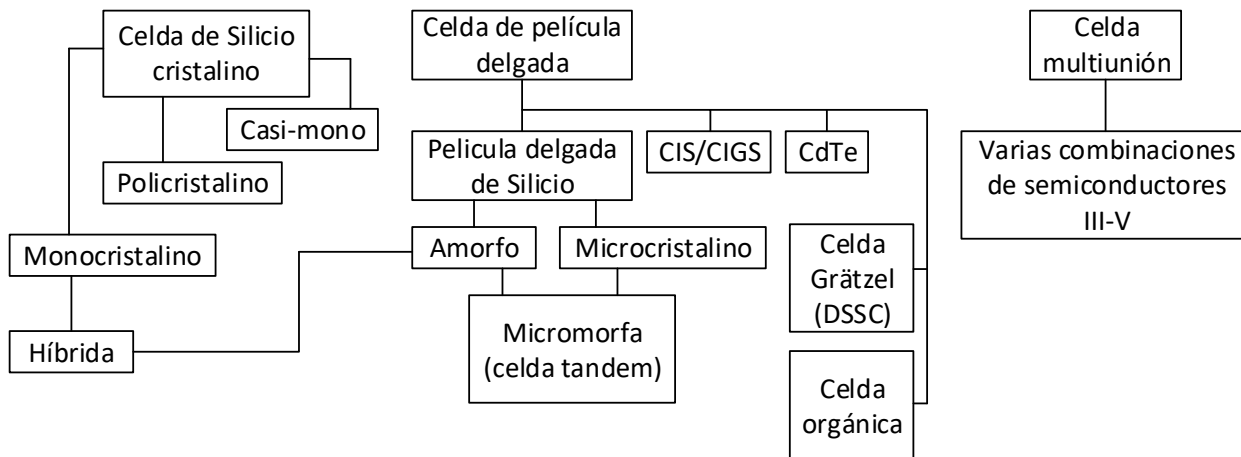


Figura 4. Variaciones de células solares (RENI, 2012).

La primera generación de celdas solares pertenece al uso de material cristalino (c-Si) y policristalino (Poly-c). La segunda generación fue material amorfo (a-Si); diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS); cadmio y telurio (CdTe). La tercera generación fue de celdas multiunión basados en compuestos semiconductores III-V; puntos cuánticos (QDSCs); tintes sensibilizados por colorantes (DSSCs); celdas orgánicas (OSCs). La cuarta generación comprende el uso de celdas híbridas orgánicas-inorgánicas.

3.7. Celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSCs)

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 (Q. 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, Fernandez-Werner, Pardo, & W. Momburu, 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, Sumathy, Qiao, & Zhou, 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 DSSCs.

3.7.1. Componentes de DSSCs

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).

La estructura del DSSC se ilustra en la Figura 5. Los componentes principales son: fotoánodo, capa de sensibilizador de tinte, electrolito y contraelectrodo (Al-alwani & Ludin, 2016; Gong et al., 2017; Sengupta, Das, Mondal, & Mukherjee, 2016; Yeoh & Chan, 2017):

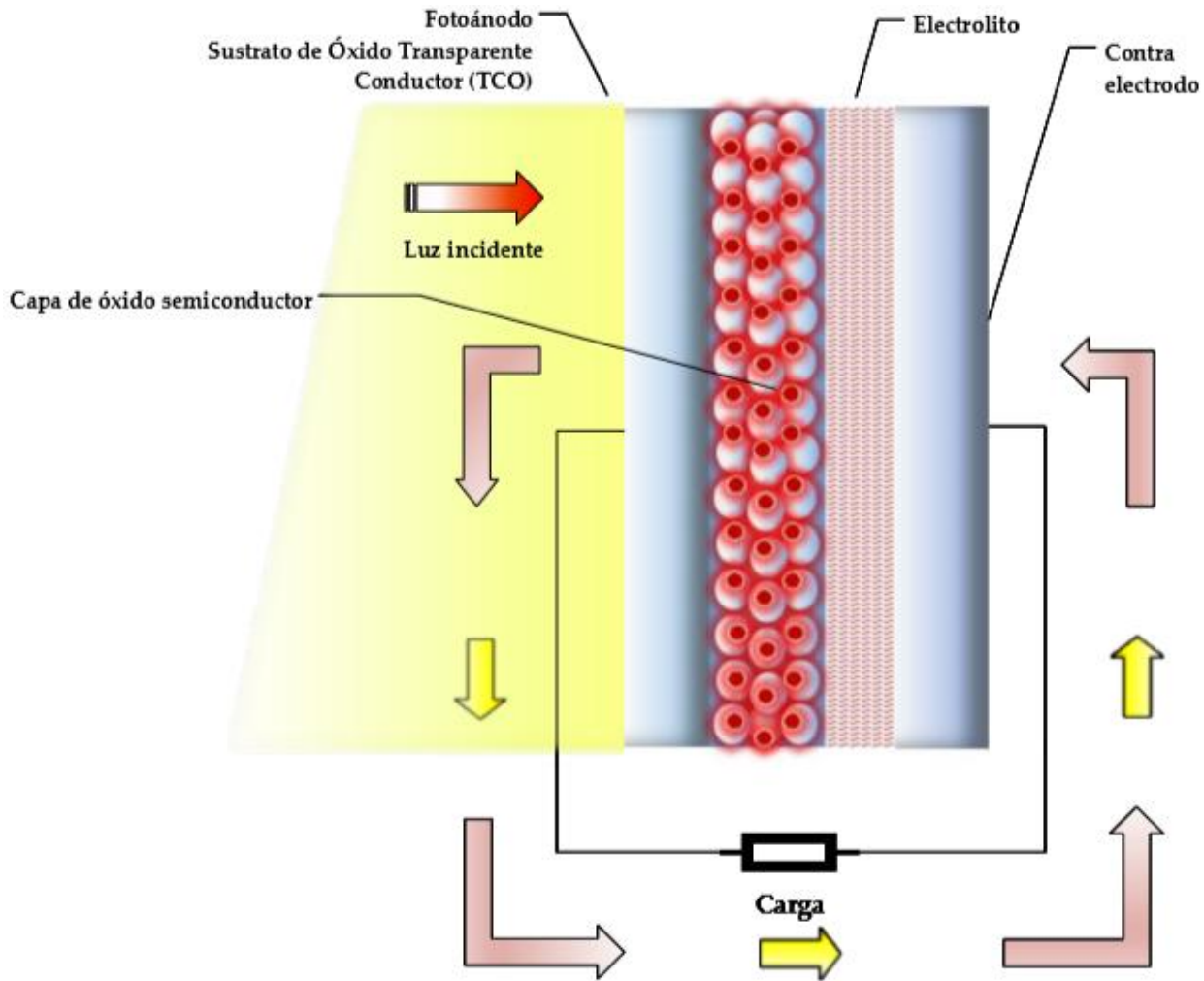


Figura 5. Diagrama de la estructura de una DSSC.

3.7.1.1. Fotoánodo

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 (Suhaimi, 2015). El 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).

3.7.1.2. Capa sensibilizada por tinte

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

3.7.1.3. Electrolito

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; Ye et al., 2015; Birel, Nadeem, & Duman, 2017).

3.7.1.4. Contraelectrodo

El contraelectrodo es responsable de tomar los electrones de un circuito externo y dispersarlos en el electrolito (Birel et al., 2017). 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 (Yeoh & Chan, 2017; Birel et al., 2017).

3.7.2. Principio de funcionamiento

El principio operativo de un DSSC puede entenderse por lo siguiente (Birel et al., 2017; Jena et al., 2012; Chaitanya, 2014; Chandra, 2014, Mohamed, 2017) (a) la luz entra en contacto con el tinte, (b) los fotones de la 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.

3.7.3. Naturaleza del tinte sensibilizado

Para ser utilizado como fotosensibilizador en DSSC. Idealmente, una molécula de tinte debería absorber fotones de luz en toda la región visible y cerca de la región IR de los espectros solares. El fotosensibilizador debe adsorberse fuertemente en el semiconductor y, para lograr esta fuerte adsorción, se asegura la presencia de grupos como carboxilatos, sulfonatos y fosfatos en las moléculas de tinte para quimiosorción las moléculas de tinte en semiconductores de óxido. El nivel de energía del estado excitado (LUMO) de la molécula de tinte debe ser mayor que el del borde de la banda de conducción del semiconductor para una transferencia eficiente de electrones del tinte al semiconductor (Jena et al., 2012).

3.7.4. Antecedentes del Uso de complejos de Ru(II) como parte de las DSSC

Los tintes fotoactivos utilizados en dispositivos DSSC pueden ser compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, se han obtenido resultados muy exitosos con iones de complejos metálicos como cobalto, cobre, hierro, zinc, níquel, cadmio, etc. donde los complejos de rutenio de compuestos inorgánicos han sido altamente reconocidos por sus propiedades, rodeados de ligandos bidentados a menudo se han utilizado como colorantes fotoactivos, las propiedades comunes de estos complejos de rutenio pueden describirse como grupos de ligando para superar problemas de solubilidad, grupos de anclaje, estructuras vertebrales para proporcionar deslocalización de electrones, los grupos funcionales que pueden mantener los niveles de energía HOMO, LUMO en los niveles deseados (Dayan, Kayaci, & Özpozan, 2020).

Antes de 1991 el colorante estándar en ese momento era tris (2,2-bipiridil-4,4-carboxilato) rutenio (II), siendo la función del carboxilato la unión por quimisorción del cromóforo al sustrato de óxido. En años posteriores el mejor rendimiento fotovoltaico, tanto en términos de rendimiento de conversión como de estabilidad a largo plazo, se logró con complejos de polipiridilo de rutenio y osmio. Estos sensibilizadores tienen la estructura general $ML_2(X)_2$, donde L representa el ácido 2,2'-bipiridil-4,4' -dicarboxílico M es Ru u Os y X presenta un haluro, cianuro, tiocianato, acetil acetato, tiacarbamato o sustituyente de agua. Por lo tanto, el complejo de rutenio $cis-RuL_2(NCS)_2$, conocido como colorante N_3 , se llegó a convertir en el paradigma del sensibilizador de transferencia de carga heterogéneo para células solares mesoporosas (Grätzel, 2003).

Se necesitan sensibilizadores con altos coeficientes de extinción, que cubran homogéneamente el óxido mesoporoso en altas cargas de tinte (Aghazada & Nazeeruddin, 2018).

3.7.5. Aplicaciones

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, Kumar, Kumar, Adelodun, & Kim, 2018).

3.8. 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 (Figura 2). “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, Mickova, Rampichova, & Doupnik, 2018), el solvente luego se evapora y se deposita en el colector.

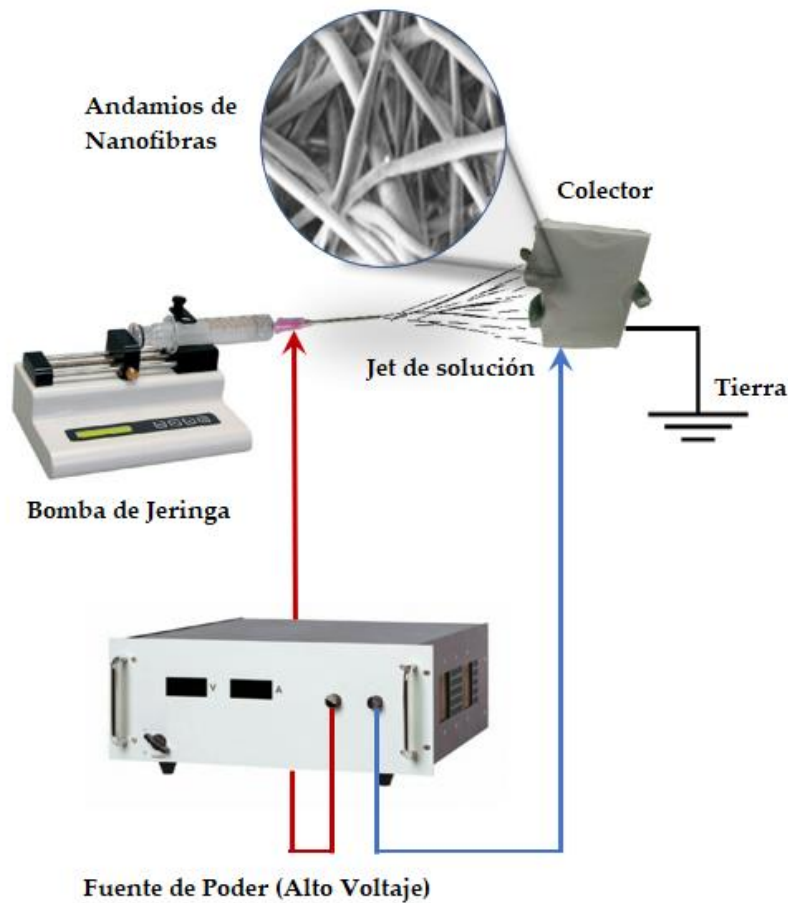


Figura 6. Montaje de dispositivo de electrohilado.

3.8.1. 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, Cornejo-Bravo, Vera-Graziano, & Grande, 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.

3.8.1.1. 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).

3.8.1.2. 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, Patel, Banerjee, & Brettmann, 2018).

3.8.2. 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).

3.8.2.1. Fotoánodos

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).

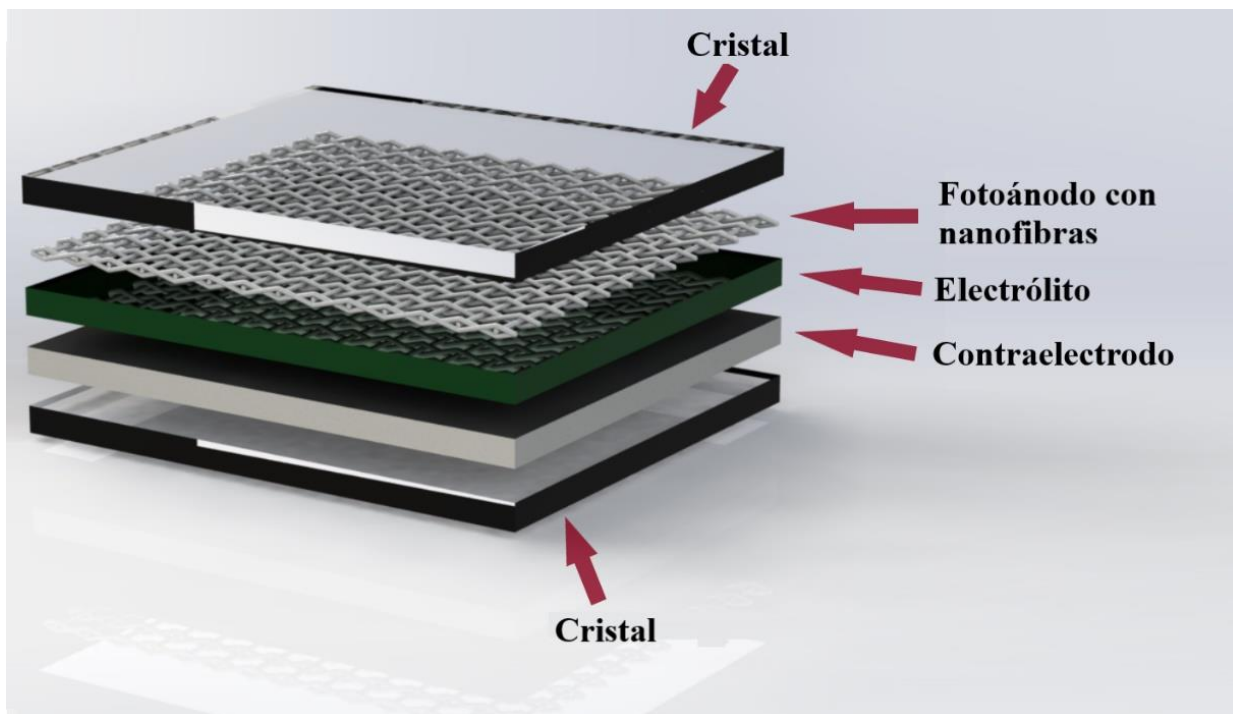


Figure 7. Fotoánodo con nanofibras electrohiladas en DSSC.

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; E. M. Jin et al., 2014; E. Jin, Zhao, Park, &

Gu, 2012; Kim et al., 2007; Krishnamoorthy, Thavasi, Subodh G, & 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 1 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 1 en orden de eficiencia ascendente.

Las nanofibras de TiO_2 no son los únicos andamios utilizados como fotoánodo. ZnO / poli (acetato de vinilo), esteras de nanofibras compuestas (Tabla 1, entrada 1), se electrohilieron directamente sobre un sustrato de vidrio recubierto con F: SnO_2 para su aplicación en DSSC. Después de ser electrohiladas, estas fibras fueron prensadas en caliente a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $\sim 30\text{ nm}$. 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 1, 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 1, 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 1, 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 1, 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 (~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 ~ 4.61% (Tabla 1, entrada 6); un valor similar en comparación

con el ~ 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 1, 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 1, 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 y la recombinación de electrones se redujo (E. Jin et al., 2012).

Las fibras electrohiladas de ZrO_2 (Tabla 1, 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 (E. M. 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 1, 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 TiO₂-grafeno no electrohilado (en 2011) con una eficiencia reportada de 6.86% (Du et al., 2012).

Tabla 1. Comparación de características de nanofibras electrohiladas para fotoánodos.

| Entrada | Composición | Condiciones Experimentales | de | 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 | (E. Jin et al., 2012) |
| 9 | TiO ₂ -ZrO ₂ | Solución: PMMA, MC/EtOH, ZA, HAc. | 0.69 | 14.9 | - | 6.2 | (E. M. 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 Madhan et al., 2012) |

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

3.8.2.2. Contraelectrodo

En la Tabla 2, 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 (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 2, 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 2, entrada 1), los resultados mostraron que el compuesto introducido (carburo metálico) podría mejorar tanto la electro-oxidación 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 2, 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).

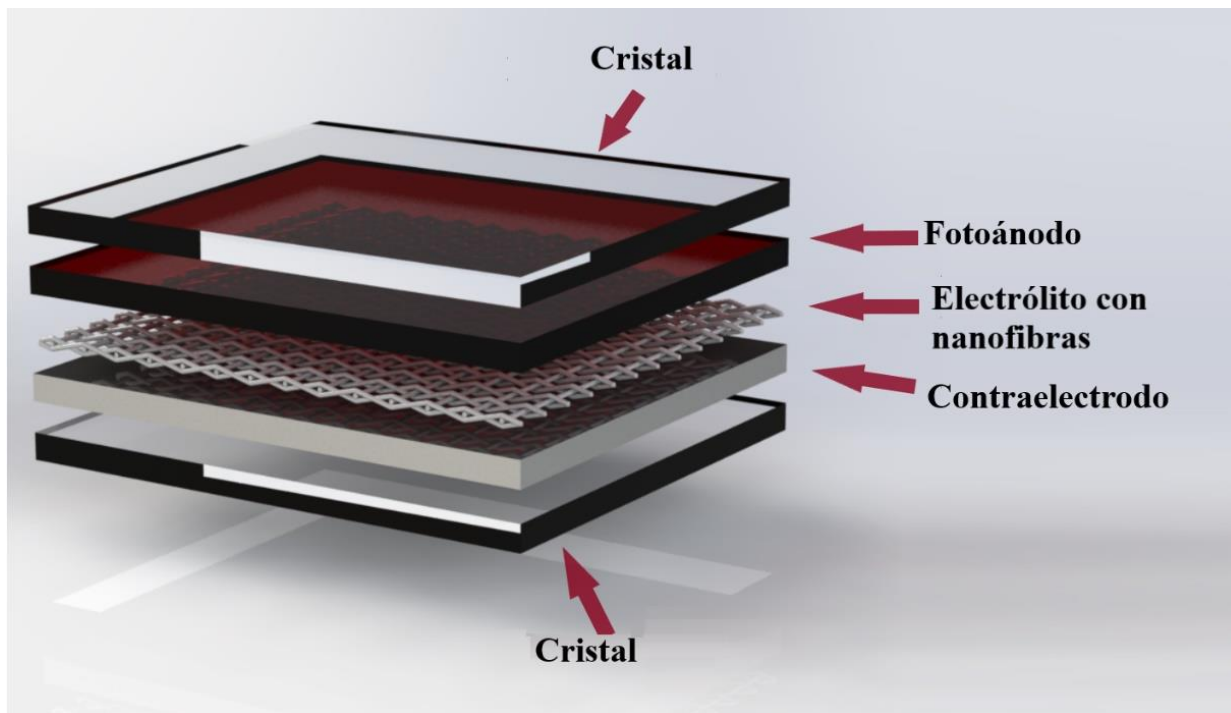


Figura 8. Contraelectrodo con nanofibras electrohiladas en DSSC.

Rameez y col. (2016), informaron nanopartículas bimetálicas (Ni-Co) incorporadas a nanofibras de carbono electrohiladas (CNF) como un contraelectrodo (Tabla 2, 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 2, 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 a 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 2, 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% (E. M. 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 2, 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 (C. 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 2, 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 $\text{p-GN @ CuInS}_2/\text{C}$ 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 $CuInS_2$ 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 2, 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 (V_{oc}) 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 2, entrada 10). Las mediciones basadas en la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) mostraron que la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del electrodo compuesto Ni-CNT-CNF fue de $0,71 \Omega \cdot cm^2$, muy inferior a la del electrodo Pt ($1,81 \Omega \cdot cm^2$). Un valor tan bajo de R_{ct} 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 (R_s) del electrodo Ni-CNT-CNF se midió a $5.96 \Omega \cdot cm^2$, que estaba cerca de las R_s de $5.77 \Omega \cdot cm^2$ 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 (J_{sc}) de $15,83 mA \cdot cm^{-2}$, voltaje de circuito abierto (V_{oc}) 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 J_{sc} de $15.01 mA \cdot cm^{-2}$, V_{oc} de 0.83 y FF de 0.67 (Joshi et al., 2012).

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

| Entrada | Composición | Condiciones Experimento | de | 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 | (Rameez 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.* Voltaje: 13 kV Rango: 0.03 mL/h | | 0.70 | 14.77 | 0.60 | 6.23 | (An et al., 2016) |
| 7 | NiCo ₂ S ₄ | Solución: M ⁺² (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O, M= Ni, Co DMF, PAN.* Voltaje: 15 kV | | 0.70 | 17.06 | 0.60 | 7.12 | (C. Zhang et al., 2017) |

| | | | | | | | |
|----|-----------------------|---|------|-------|----------|----------|-------------------------|
| 8 | Gr- CuCl ₂ | Solución: PAN, CuCl ₂ , InCl ₃ , CH ₄ N ₂ S, CHCl ₃ , DMF. * | 0.69 | 17.53 | 0.5 9 | 7.2 3 | (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 | 0.6 5 | 7.5 | (Aboagy e et al., 2015) |
| | | Voltaje: 15 kV | | | | | |
| | | Rango: 1.0 mL/h | | | | | |
| 10 | Ni-C | Solución: PAN, DMF, Ni (AcAc) ₂ | 0.80 | 15.83 | 0.6 3 | 7.9 6 | (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

3.8.2.3. 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 5). 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 (S. S. Dissanayake, Dissanayake, Seneviratne, Senadeera, & Thotawattage, 2016).

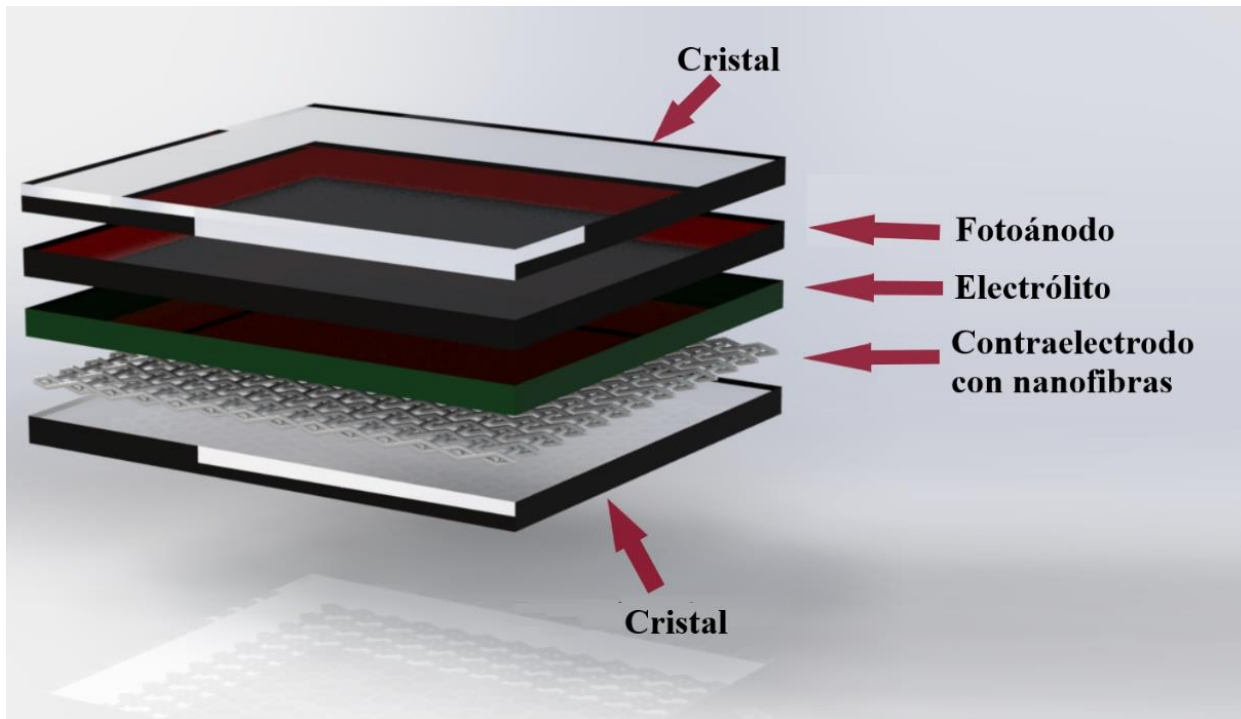


Figura 9. Electrolito con nanofibras electrohiladas en una DSSC.

La Tabla 3 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 3, entrada 1), y aunque su eficiencia fue solo del 3.09%, lograron un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) 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) (Weerasinghe et al., 2017), elaboraron un electrolito cuasi-sólido utilizando nanofibras de acetato de celulosa (CA) (Tabla 3, 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.

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/cm², 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 3, 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 polivinilideno (PVDF) se han utilizado como un electrolito cuasi sólido (Tabla 3, 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). 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 3, entrada 7) mostraron una mejor eficiencia del 5.75%, en comparación con el compuesto sin poliestireno 5.39% (Park et al., 2011).

La eficiencia obtenida en las nanofibras PVDF-HFP (Tabla 3, entrada 7) por S. Park y col. 59, es similar a la eficiencia mostrada por Bandara y col. (2018) (Tabla 3, 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 3, 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 poli (etilen glicol) (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). 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 3, 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 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Sahito et al., 2017). 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 3. Comparación de las características de nanofibras electrohiladas para electrolitos.

| Entrada | Composición | Condiciones Experimento | de | Voc ¹ (V) | Jsc ² (mA/cm ²) | FF ³ | η ⁴ (%) | Ref. |
|---------|------------------|---|----|-------------------------|---|-----------------|----------------------------|--|
| 1 | PVdF-PAN | Solución: PVDF, PAN, (CH ₃) ₂ CO, DMF. * | | 0.74 | 6.20 | 0.65 | 3.09 | (Sethupathy et al., 2014) |
| | | Voltaje: 20 kV | | | | | | |
| | | Rango: 1.5 mL/h | | | | | | |
| 2 | CA | Solución: CA, DMSO, (CH ₃) ₂ CO. | | 0.699 | 9.83 | 0.58 | 4.0 | (Weerasinghe et al., 2017) |
| | | Distancia: 10 cm | | | | | | |
| | | Voltaje: 10 kV | | | | | | |
| | | Rango: 2 mL/h | | | | | | |
| 3 | SiO ₂ | Solución: TEOS, PVP, HAc, EtOH. * | | 0.60 | 13.63 | 0.59 | 4.85 | (Zhao et al., 2014) |
| | | Voltaje: 20 kV | | | | | | |
| | | Rango: 0.1 mL/min | | | | | | |
| 4 | PAN | Solución: PAN, DMF. | | 0.67 | 13.31 | 0.59 | 5.3 | (M. A. K. L. Dissanayake et al., 2014) |
| | | Voltaje: 8 kV | | | | | | |
| | | Rango: 2 mL/h | | | | | | |
| 5 | PVdF-HFP | Solución: PVDF-HFP, DMF. | | 0.69 | 11.8 | 0.65 | 5.36 | (Bandara et al., 2018) |
| | | Distancia: 6.5 cm | | | | | | |
| | | Voltaje: 10 kV | | | | | | |
| | | Rango: 1 mL/h | | | | | | |
| 6 | BPPO | Solución: BPPO, Et(OH), NMP. | | 0.70 | 0.58 | 0.58 | 5.4 | (Seo et al., 2011) |
| | | Distancia: 10 cm | | | | | | |
| | | Voltaje: 16 kV | | | | | | |
| | | Rango: 1.8 mL/min | | | | | | |
| 7 | PVDF-HFP/PS | Solución: PVDF-HFP, PS, DMF. * | | 0.76 | 11.6 | 0.66 | 5.75 | (Park et al., 2011) |
| | | Voltaje: 14 kV | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|----|------------------|--|-------|-------|------|-----|------------------------------|--|
| | | Rango: 2 mL/h | | | | | | |
| | | Solución: CoCl ₂ ·6H ₂ O, L-cys, H ₂ O _d , PAN, DMF. | | | | | | |
| 8 | PAN-CoS | Distancia: 12 cm | 0.72 | 14.29 | 0.72 | 7.4 | (Murugadoss et al., 2018) | |
| | | Voltaje: 18 kV | | | | 1 | | |
| | | Rango: 0.5 mL/h | | | | | | |
| | | Solución: PMA, PVDF, PGE, DMF, (CH ₃) ₂ CO. * | | | | | | |
| 9 | PMA- PVDF/PEG | Voltaje: 20 kV | 0.93 | 17.22 | 0.66 | 8.2 | (Fathy et al., 2016) | |
| | | Rango: 0.5 mL/h | | | | 3 | | |
| | | Solución: PVDF, DMF, (CH ₃) ₂ CO, LiCl* | | | | | | |
| 10 | PVDF-LiCl | Voltaje: 12 kV | 0.746 | 14.31 | 0.82 | 8.7 | (Sahito et al., 2017) | |
| | | | | | | 3 | | |

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.

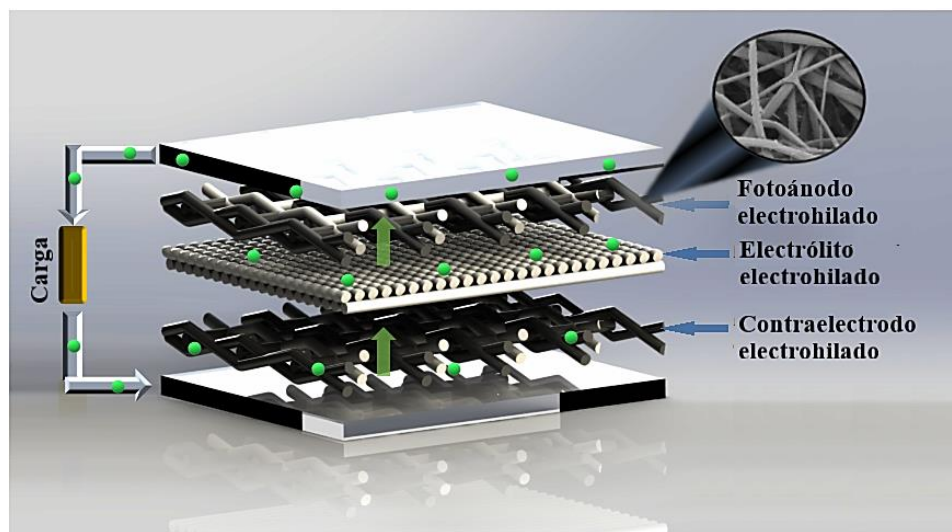


Figura 10. Posición de nanofibras electrohiladas en DSSC (fotoánodo, electrolito y contraelectrodo) (basado en (Laudenslager, Scheffler, & Sigmund, 2010)).

3.8.2.4. Participación de compuestos de Ru (II) como material de contraelectrodo en DSSC

El material más utilizado como contraelectrodo ha sido el platino (Pt), esto debido a su alta actividad catalítica, alta conductividad eléctrica y estabilidad química contra electrolitos corrosivos a base de yodo. Pero una de las desventajas más grandes que posee son sus altos costos de uso debido a su escasez, esto ha impulsado la búsqueda de materiales como alternativas eficientes con capacidad de reemplazar al platino como contraelectrodo en DSSC. Dentro de los posibles materiales sustitutos, se encuentran rutenio (Ru) y dióxido de rutenio (RuO_2), materiales electroactivos siendo prometedores electrodos potenciales en dispositivos electroquímicos, utilizados ya en condensadores y optoelectrónica debido a su alta actividad catalítica, extremadamente baja resistividad y buena estabilidad química y térmica. En cuanto a costo, el precio del rutenio (Ru) y el dióxido de rutenio (RuO_2) es mucho más barato que el de platino (Pt) (Seok et al., 2015).

Se informa el primero el uso potencial de la película delgada RuO_2 recocida térmicamente depositada por pulverización de radiofrecuencia como un contraelectrodo basado en los parámetros mejorados de la célula solar, incluido un voltaje de circuito abierto (V_{OC}) de 0.639 V, una densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) de 12.2 mA cm^{-2} , un factor de llenado (FF) de 45% y una eficiencia de 3.5%, respectivamente (Yun, 2012).

También se describió el uso de nanocristales RuO_2 preparados mediante procesos de recocido hidrotermal y térmico de dos pasos para la reducción de triyoduro en DSSC, lo que resulta en una eficiencia fotovoltaica notablemente comparable de 7.22% con respecto a la de Pt de 7.17%. También concluyeron que el rendimiento de la alta eficiencia fotovoltaica de los nanocristales de RuO_2 podría atribuirse tanto a la actividad electrocatalítica superior como a la alta conductividad eléctrica basada en consideraciones teóricas y electroquímicas (Hou, 2014).

IV. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

4.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar microfibras de poli (caprolactona) con el complejo de 5-amino-1,10 fenantrolina Rutenio (II) (Ru-2) con el propósito de ser utilizado en una celda solar sensibilizada con tinte.

4.2. 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 (II).
- Encontrar la formulación y condiciones de electrohilado óptimas para la fabricación de microfibras de PCL/ **Ru-2**.
- Caracterizar los grupos funcionales de las fibras PCL/ **Ru-2** 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.

V. HIPÓTESIS

Las fibras electrohiladas de poli (caprolactona)/ **Ru-2** poseen las características térmicas y morfológicas adecuadas para ser utilizadas en el fotoánodo de una celda solar sensibilizadas con tinte.

VI. METODOLOGÍA

6.1 Reactivos utilizados

Fue utilizado poli (ϵ -caprolactona) (PCL) Mn 80,000 Sigma Aldrich, cloroformo como disolvente, 5-amino-1,10-Fenantrolina, dímero de dicloruro de (*p*-cimeno) rutenio (II).

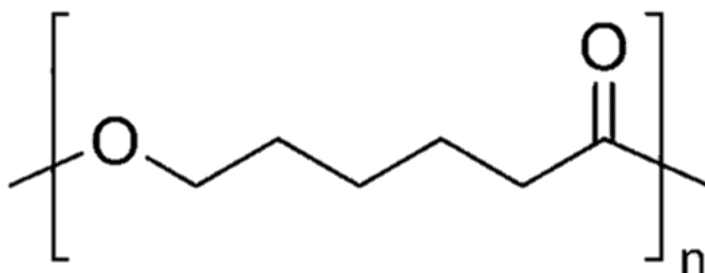


Figura 11. Estructura de la molécula poli (caprolactona) (PCL).

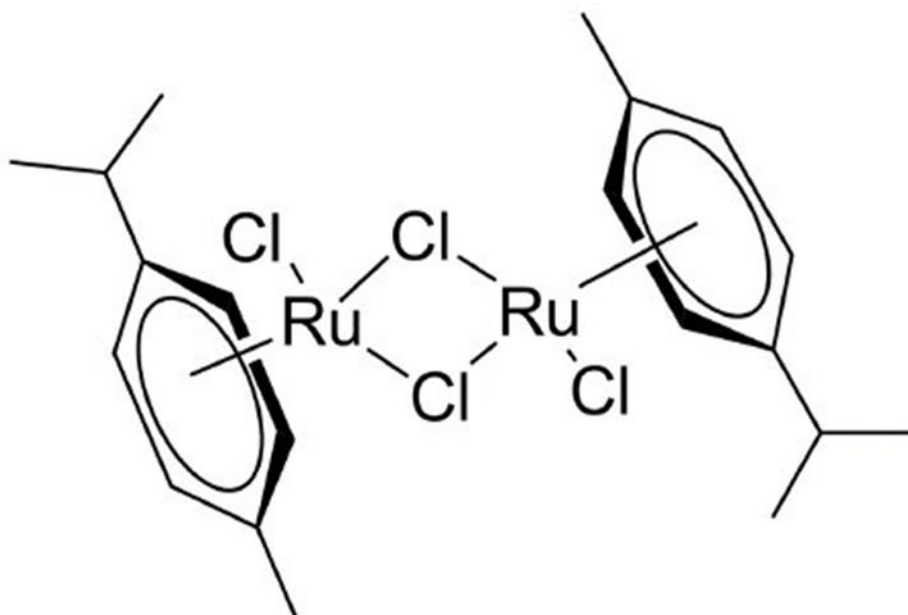


Figura 12. $C_{20}H_{28}Cl_{4.2}$, (612.39 gr/ mol). Peso del producto de partida). 5-amino-1,10-Fenantrolina, dímero de dicloruro de (*p*-cimeno) rutenio (II).

La síntesis de los complejos de rutenio se realizó en una caja de guantes llena de argón o utilizando técnicas de Schlenk. Los reactivos comercialmente disponibles, 5-amino-1,10-fenantrolina, se usaron tal como se recibieron de Aldrich Chemical. $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$ se

preparó mediante procedimientos publicados (Bennett, M. A.; Smith, 1974). 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 ^1H y ^{13}C NMR se informan en ppm con referencia a las resonancias de solventes residuales (^1H NMR: 7.24 para CHCl_3 en CDCl_3 , 2.50 para $\text{DMSO } d_6$.) $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ 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.

6.2 Preparación de solución polimérica (PCL)

Se realizó una disolución de PCL 10 wt% en la cual se utilizó cloroformo como disolvente, la preparación se realizó a temperatura ambiente ($T \sim 25^\circ\text{C}$), con una humedad de $\sim 33\%$, bajo agitación constante hasta alcanzar un estado homogéneo.

6.3 Conjugación del complejo de Ru (Ru-2) con PCL

Se añadió el complejo de rutenio (II) con las iteraciones correspondientes a 0.1%, 0.5% y 1.0%, tal como se muestra en la Tabla 4, la solución fue agitada a 850 RPM durante un periodo de 30 minutos con lo cual se logró obtener una óptima dispersión a temperatura ambiente.

Tabla 4. Parámetros utilizados en la técnica de electrohilado.

| Muestra | Conc. Ru-2 (wt%) | Conc. Ru-2 (g) | Vol. Sol. polimérica (mL) | Tiempo de exposición (Min) | Gasto (mL/h) | Distancia de colector (cm) |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| PCL/ Ru-2 0.1% | 0.1 | 0.003 | 1.5 | 200 | 0.450 | 10 |
| PCL/ Ru-2 0.5% | 0.5 | 0.0075 | 1.5 | 200 | 0.450 | 10 |
| PCL/ Ru-2 1.0% | 1.0 | 0.015 | 1.5 | 200 | 0.450 | 10 |

6.4 Electrohilado

El electrohilado de los andamios se realizó bajo una potencia fija de 20 kV a un caudal de flujo de solución 0.450 mL/h constante, utilizado una aguja 22G x 40mm, a una distancia del colector de 10cm (Véase en la Figura x), bajo una temperatura ambiente en el rango de los 21 ~ 22°C, con una humedad relativa de 32 ~ 36%.

6.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología y diámetro de las fibras poliméricas se determinó por SEM, una pequeña sección del material fibroso se colocó en un microscopio de emisión de campo JEOL JSM 7600F. Las muestras fueron preparadas previamente, cortando aleatoriamente trozos de alrededor de 5 x 5 mm y colocándolas de manera individual sobre una base de aluminio con cinta magnética, de manera que la muestra estuviera fija en la superficie, este sistema fue tratado por pulverización catódica con oro, ya que el sistema GEL/COL no es conductor, condición necesaria para poder visualizar la morfología en la microscopía SEM. Para obtener las imágenes se empleó un voltaje acelerado de 20 kV.

El diámetro de las fibras se calculó mediante el programa ImageJ en su opción MultiMeasure, se realizaron 30 mediciones de al menos dos imágenes diferentes de cada muestra, posteriormente se calculó el promedio y desviación estándar mediante la opción Summarize. De igual manera la porosidad de las muestras se calculó con el mismo programa bajo su opción Threshold. Los datos obtenidos fueron graficados mediante Minitab17.

6.6. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar los espectros de infrarrojo por la transformada de Fourier por reflectancia total atenuada se empleó un equipo ATR-Thermo Scientific Nicolet 6700. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} . Primero se obtuvo un espectro de referencia, simplemente descubriendo el lente y captando luz del medio ambiente. Después de esto, se colocó una pequeña cantidad de muestra y se presionó contra la lente con una prensa (que tipo de prensa). Esta técnica se empleó para obtener los grupos funcionales presentes en las muestras.

Los espectros encontrados se analizaron en el Software OMNIC, donde se observaron los picos en porcentaje de transmitancia.

6.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó para determinar la pérdida de masa del polímero de selección en función de la temperatura, para observar su proceso de descomposición. Se realizó un estudio en un equipo TGA Q5500 (TA Instruments), con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}$ por min, a partir de temperatura ambiente hasta 700 $^{\circ}\text{C}$, en una atmósfera de nitrógeno, sobre una bandeja de platino sin sellar, el termograma se analizó por el software TA Universal Analysis.

Esta técnica permite determinar la temperatura a la cual la degradación térmica inicia (T_{onset}) y el cambio en la masa en función al aumento de temperatura. Se realizarán curvas termogravimétricas (D_rTG) para identificar la temperatura de degradación máxima (T_{degmax}).

6.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Este análisis nos permitió determinar la temperatura de transición vítrea (T_m) y la temperatura de degradación (T_d). Las muestras fueron evaluadas en el equipo TA Instruments DSC Q5000, en bandejas no selladas de aluminio, con una velocidad de calentamiento de 10°C por min, con un intervalo de temperatura ambiente hasta los 300°C y en una atmósfera de nitrógeno. El termograma se analizó por el software TA Universal Analysis.

6.9. Voltamperometría Cíclica (VC)

Esta técnica permitió obtener información respecto a las reacciones electroquímicas y el potencial redox de especies electroactivas en las fibras. Utilizando un electrodo de referencia, en nuestro caso electrodo de plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl), con un potencial $+0.25\text{ V}$ respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) a 25°C ; como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de oro y como contraelectrodo se utilizó el electrodo de cobre.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. Síntesis y caracterización del complejo de Ru (II)

El complejo de Ru (II) se sintetizó de acuerdo a la ecuación 1 (Valladolid, et al. 2014), obteniendo un complejo catiónico con una geometría octaédrica alrededor del centro metálico. El compuesto es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

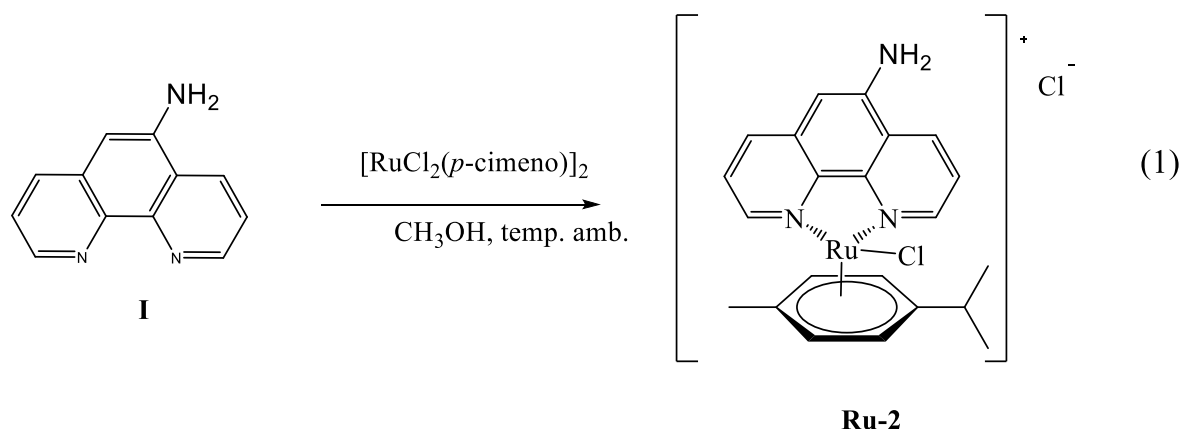


Figura 13. Síntesis de **Ru-2**.

7.1.1. Solución de [RuCl (p-cymene) (Nfna)] Cl (Ru-2)

Para la solución de 5-amino-1,10-phenanthroline (0.060 g, 0.307 mmol) en metanol, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ (0.094 gr, 0.1536 mmol) fue añadido, y agitado por 3h, la solución rojorange fue evaporada al vacío, lavada (3 x 10 mL) con hexano, hasta llegar a un rojo sólido. Rendimiento: (0.127 g, 82.2 %) ^1H RMN (400 MHz, DMSO d_6): δ 0.88 (dd, $J = 4.9$ Hz, 6H), 2.16 (s, 3H), 2.57 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H), 6.05 (dd, $J = 10.9, 6.6$ Hz, 2H), 6.27 (dd, $J = 6.5, 0.8$ Hz, 2H), 6.96 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.81 (dd, $J = 8.3, 5.1$ Hz, 1H), 8.09 (dd, $J = 8.4, 5.2$ Hz, 1H), 8.41 (dd, $J = 8.3, 0.7$ Hz, 1H), 9.12 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 9.43 (dd, $J = 5.1, 0.9$ Hz, 1H), 9.88 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H) ppm. ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (DMSO d_6 , 101 MHz) δ : 18.1, 21.5, 30.3, 83.5, 85.8, 102.6, 103.4, 123.0, 124.6, 125.8, 132.1, 133.9, 134.7, 138.9, 145.9, 150.2, 155.6. UV-Vis (DMSO, 5×10^{-4} M), λ 270 nm, ϵ 12,690 $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$, λ 297 nm, ϵ 12,890 $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$, λ 344 nm, ϵ 4,840 $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$, λ 437 nm, ϵ 1,680 $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$. HRMS (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{Ru}$ $[\text{M}]^+$ 466.0621; Encontrado: 466.0625.

7.1.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Figura 14, muestra una comparación del espectro de ^1H RMN del complejo **Ru-2**, y el ligante libre 5- amino-1,10 fenantrolina. En el intervalo de 7.00 a 10 ppm se observan las 8 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. A destacar es el pico de la amina (NH_2), que se desplaza 0.85 ppm a campo bajo, de 6.14 ppm en el ligante libre a 6.98 ppm, por efecto de la coordinación. Por otra parte, los picos correspondientes al dímero de Ru(II) (figura 15), también se desplazan a campo bajo, por efecto de la coordinación. Es importante destacar, el cambio de multiplicidad de las señales del fragmento de *p-cimeno*, mientras que, en dímero, se observan como dobletes, en el complejo **Ru-2**, uno de los hidrógenos, se observa como doblete de dobletes, debido a la asimetría del ligante 5-amino-1,10 fenantrolina. En ^{13}C RMN (figura 16), las señales más importantes a destacar son las correspondientes al carbón ($\text{C}=\text{N}$) de la 5-amino-1,10-fenantrolina, en 155.6ppm y 150.2 ppm, y los carbonos aromáticos del fragmento de *p-* cimeno en 83.5 ppm y 85.8 ppm. En la información suplementaria se incluye la asignación completa de las señales del complejo **Ru-2** (Figuras S1 y S2), mediante las técnicas de dos dimensiones, COSY (Figuras S3 y S4), HSQC (Figuras S5, S6, S7 y S8), y HMBC (Figuras S9, S10 y S11).

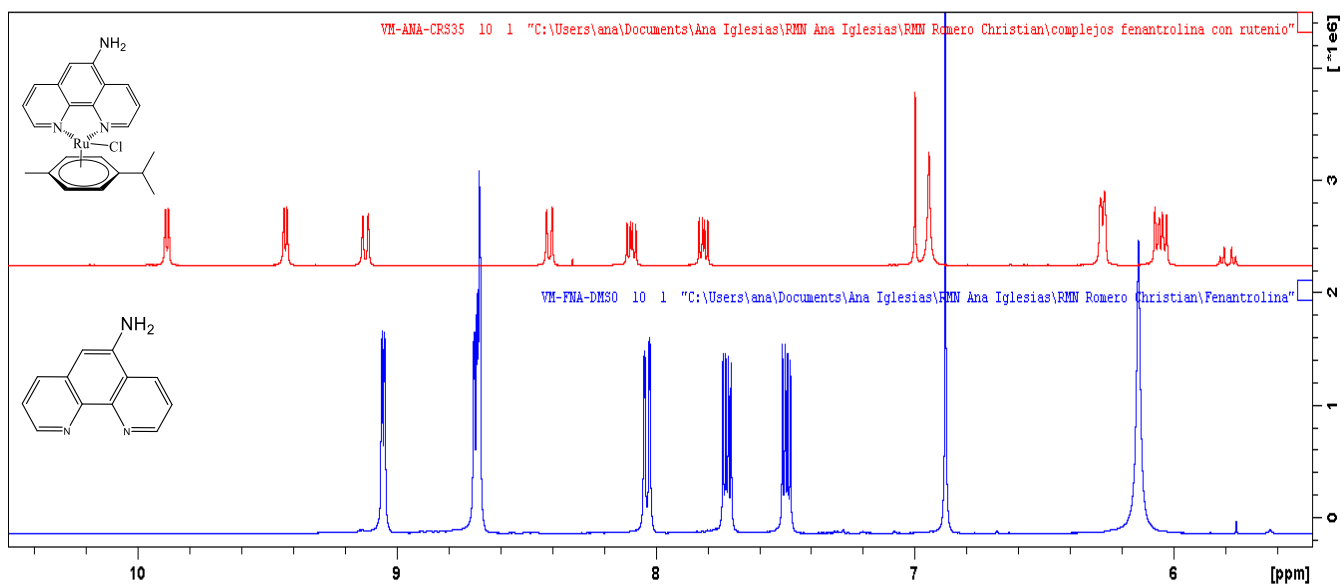


Figure 14. ^1H NMR de compuesto **53** y el ligando libre.

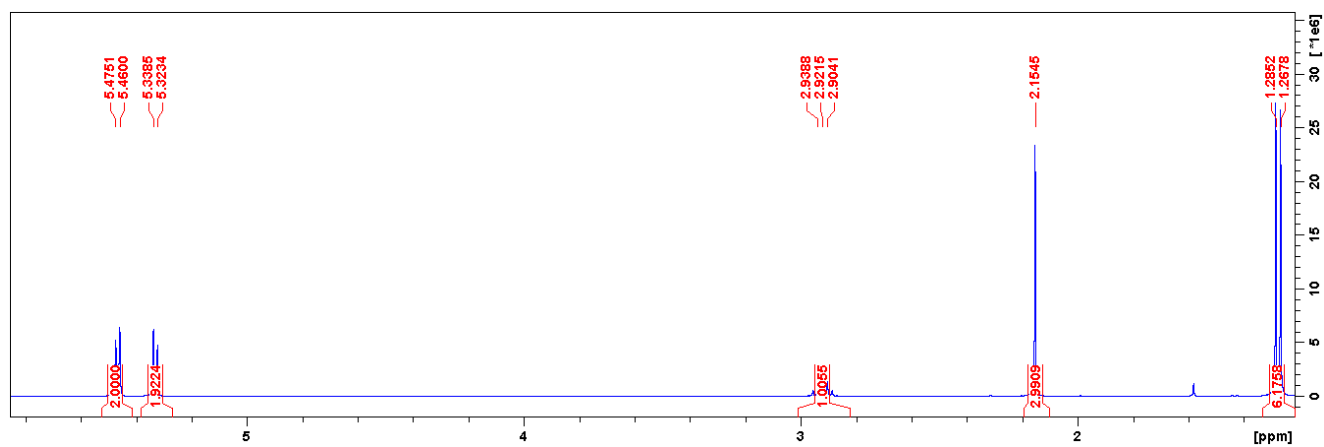


Figura 15. ^1H NMR de $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

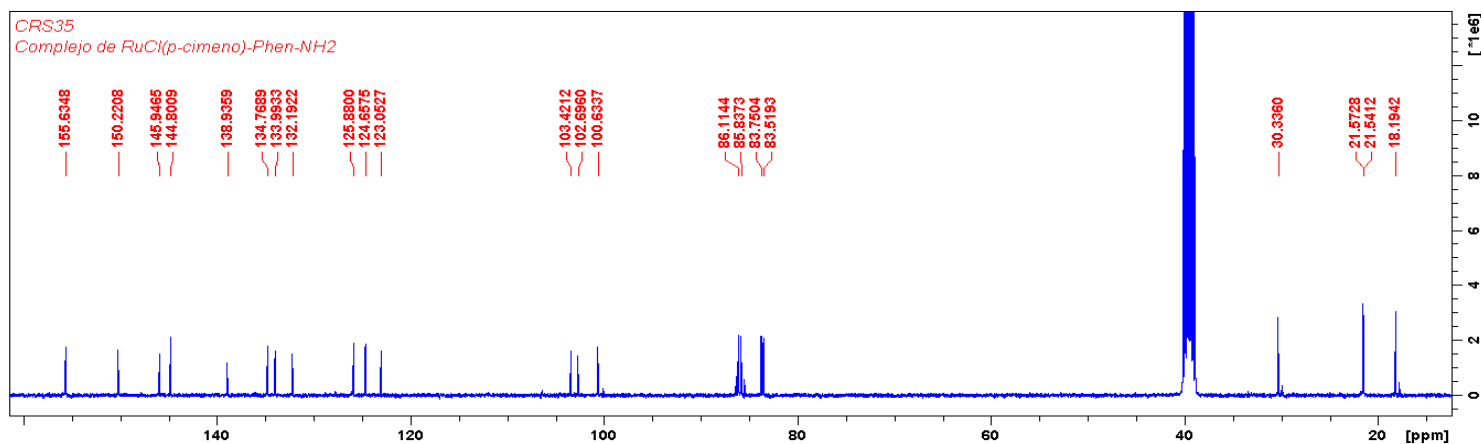


Figura 16. ^{13}C RMN de **Ru-2**.

7.1.3. Espectroscopia UV-Vis

En el espectro de UV-Vis del complejo de Ru (II) se puede observar los picos en 247 nm, 275 nm y 328 nm (Figura 17), atribuidas a las transiciones tipo $\pi-\pi^*$, n- π^* aromáticas del anillo fenantrolina y a la presencia del auxocromo NH_2 de la fenantrolina libre; para **Ru-2** estas bandas sufren un desplazamiento batocrómico 270 nm, 297 nm y 344 nm, al formarse el complejo. En la figura 17 se observa una nueva banda en **53** en 437 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. (Kaloyanov, et al. 2011; 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

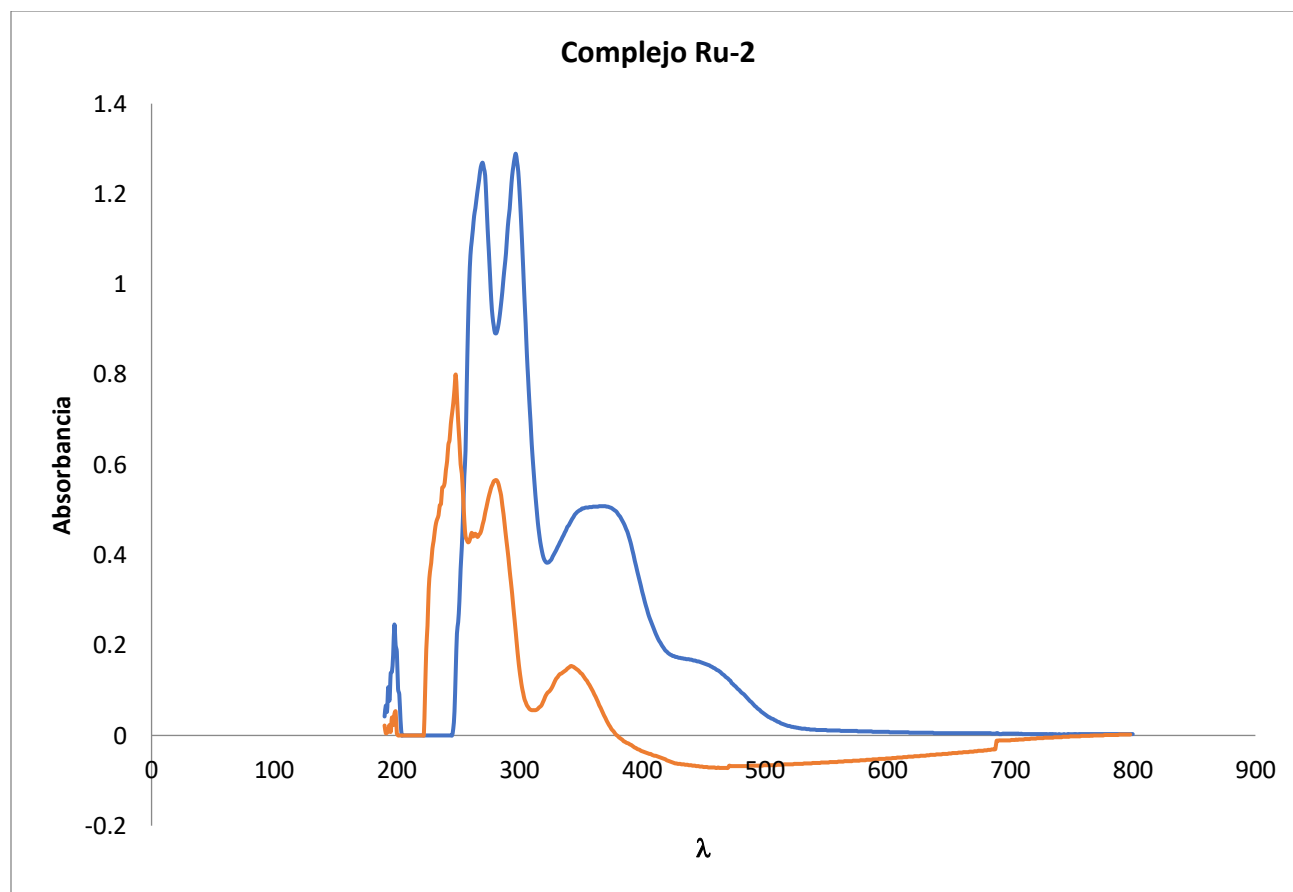


Figure 17. Comparación de espectro UV-Vis para complejo 53, con ligando libre (rojo: ligando libre, azul: complejo).

7.1.4. Espectroscopia de IR

Las bandas ν (N=C) características para la fenantrolina se encuentran en 1634 y 1612 cm^{-1} , bandas adicionales en 1521 y 1431 cm^{-1} pueden atribuirse a las bandas de estiramiento de los anillos aromáticos, las bandas en 3418 cm^{-1} y 3315 cm^{-1} corresponden a las frecuencias de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo amino NH_2 , estas vibraciones, se desplazan Δcm^{-1} a números de onda menores, al coordinarse el ligante libre al centro metálico, como se observa en otras investigación de complejos de fenatrolina (Louis, et al. 2009; Wua & Yuan, 2004; Tan, et al. 2007).

7.2. 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 fórmico 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. (Alvarez-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, la 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).

7.3. 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.

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

7.3.1. Fibras de PCLc

En el caso de las fibras de poli (caprolactona) las cual 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 los 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.

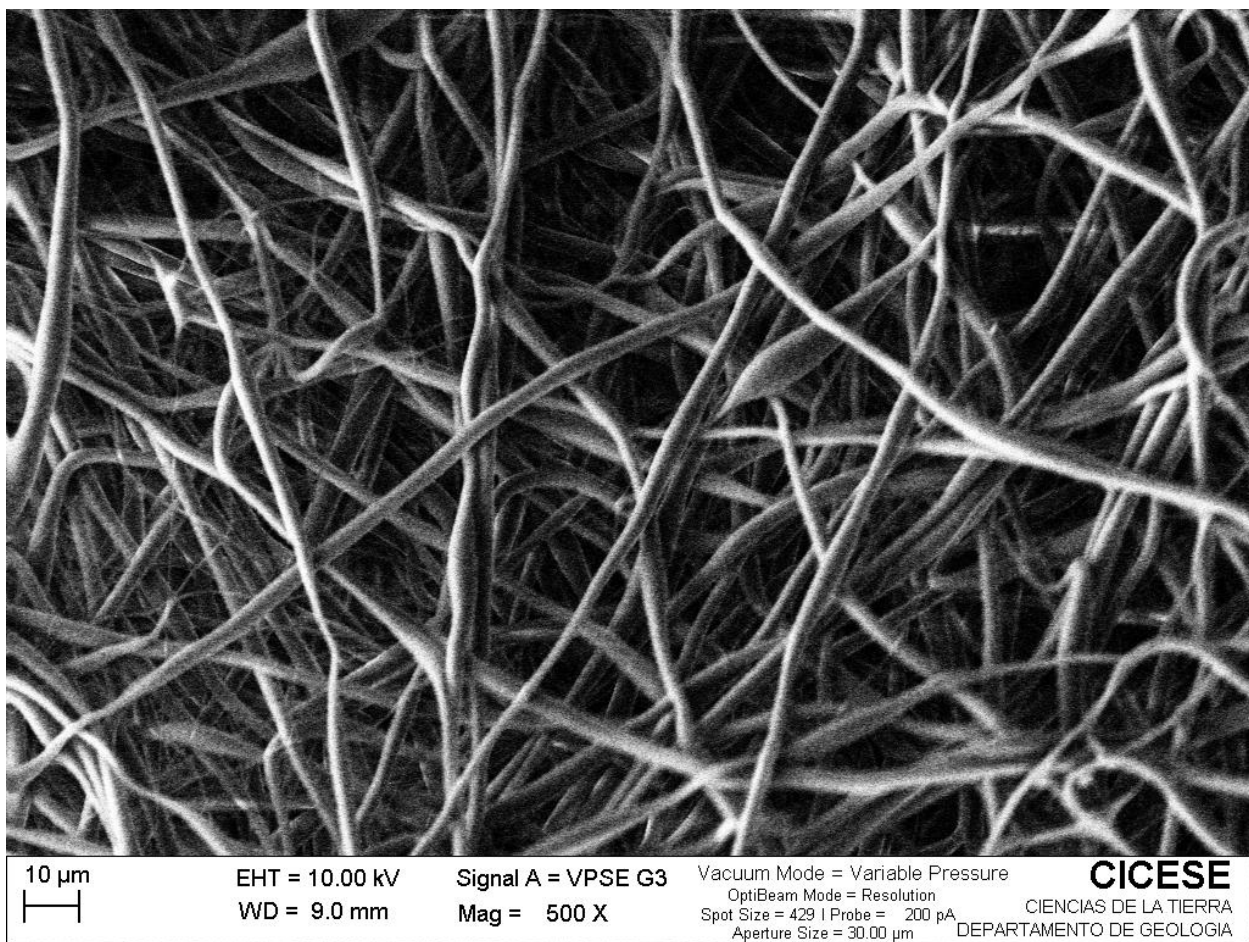


Figura 18. Micrografías SEM de nanofibras de PCL control (500 x).

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 18).

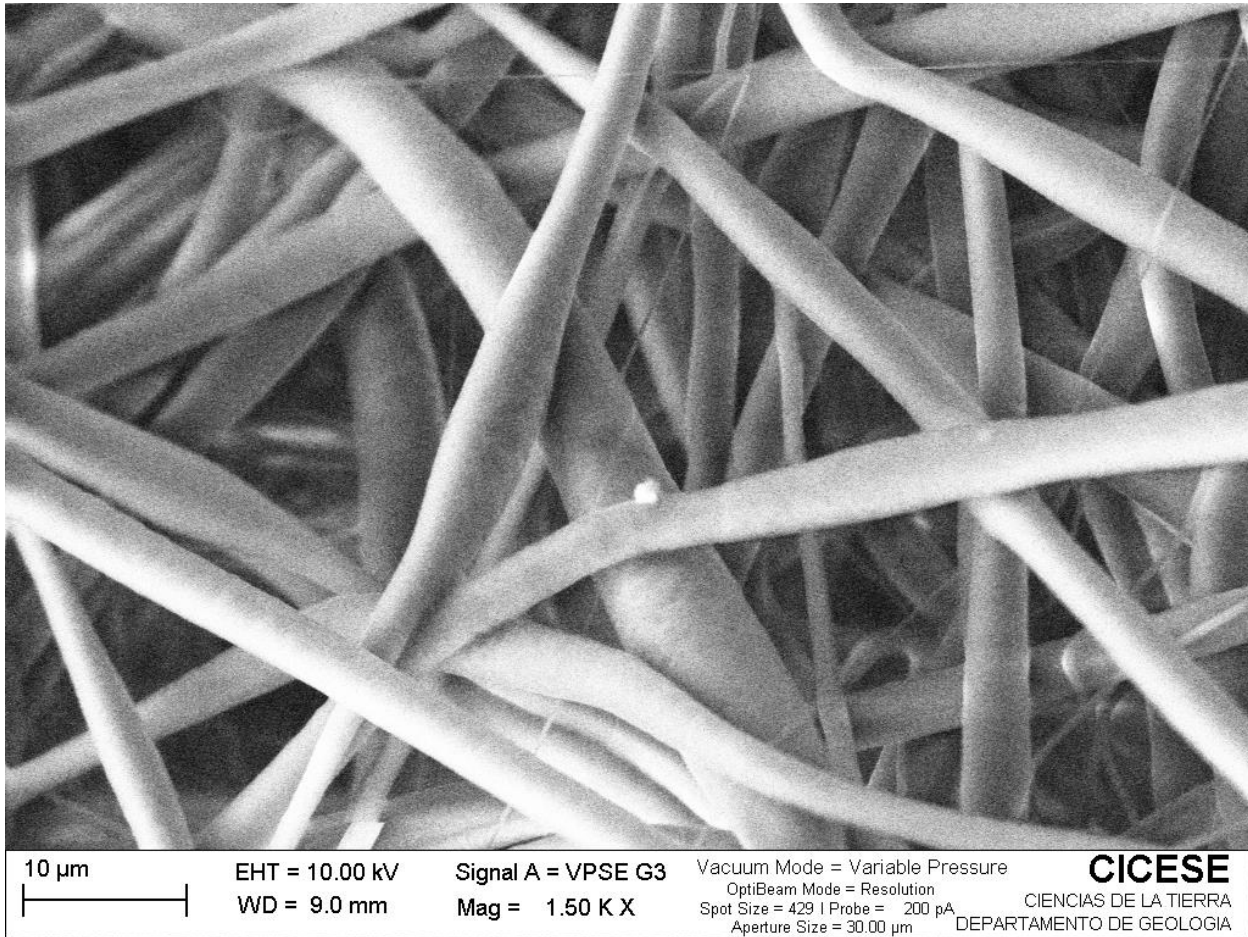


Figura 19. Micrografías SEM de nanofibras de PCL control (1500 x).

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 500x 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 μm , seguido de un rango de 9.04 a 16.14 μm , continuando con el rango entre 16.14 a 23.24 μm , finalizando con la distribución donde existen menor cantidad de fibras, que se encuentran entre 23.24 a 30.34 μm (figura 20).

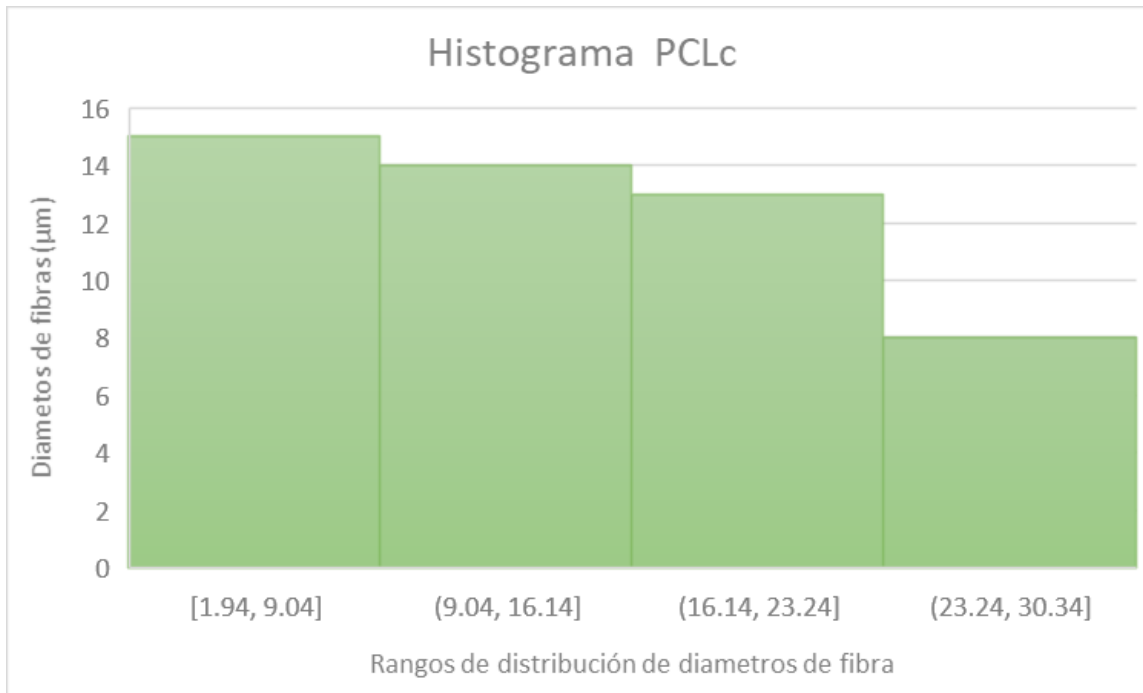


Figura 20. Histograma de PCLc. Distribución de diámetros de fibras.

7.3.2. Fibras de PCL/Ru-2 0.1%

En el caso de las fibras **PCL/Ru-2** 0.1%, también se puede observar una recolección en distribución aleatoria al colector, así mismo, se puede observar un grosor aumentado, de tal manera que las fibras pueden apreciarse hinchadas, se puede también observar una estructura tridimensional, que integran fibras delgadas y gruesas, no se aprecia presencia de bulbos ni artefactos en el andamio (Figura 21).

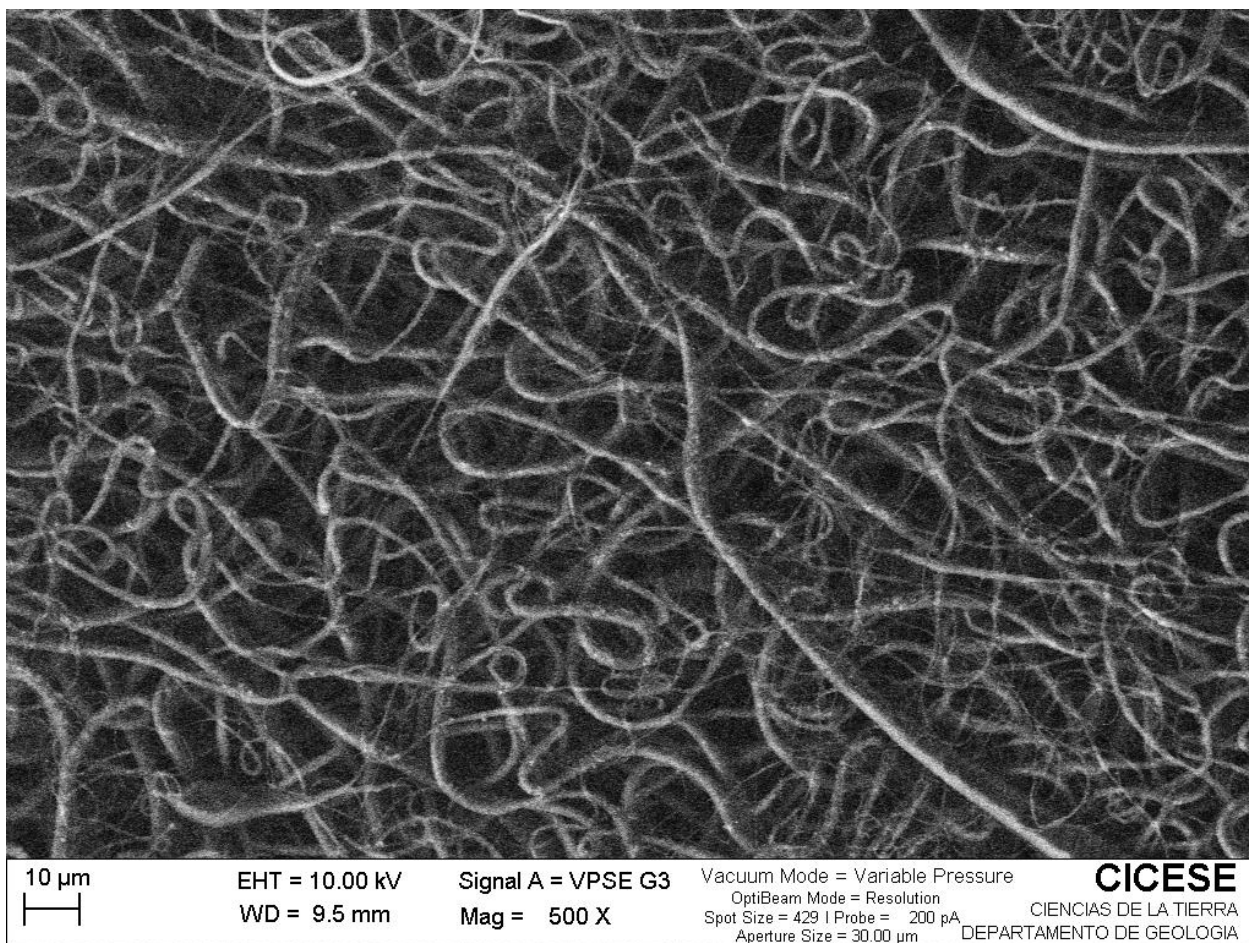


Figura 21. Fibras de **PCL/Ru-2** 0.1% (500x).

En el caso de las figura 22 y figura 23, las cuales son micrografías que esta aumentada 1500 x y 4000 x, respectivamente, se puede apreciar residuos de lo que seguramente es el complejo **Ru-2**, el cual no quedo inmerso en la fibra, alojándose en la superficie de las mismas, característica conveniente para este trabajo cuyo objetivo es que el complejo quede disponible para ser expuesto a moléculas de fotones y así poder capturarlas y promover la transferencia de electrones en dicha red tridimensional. Dichos residuos pueden verse de color blanco, que puede apreciarse en la superficie de las fibras.

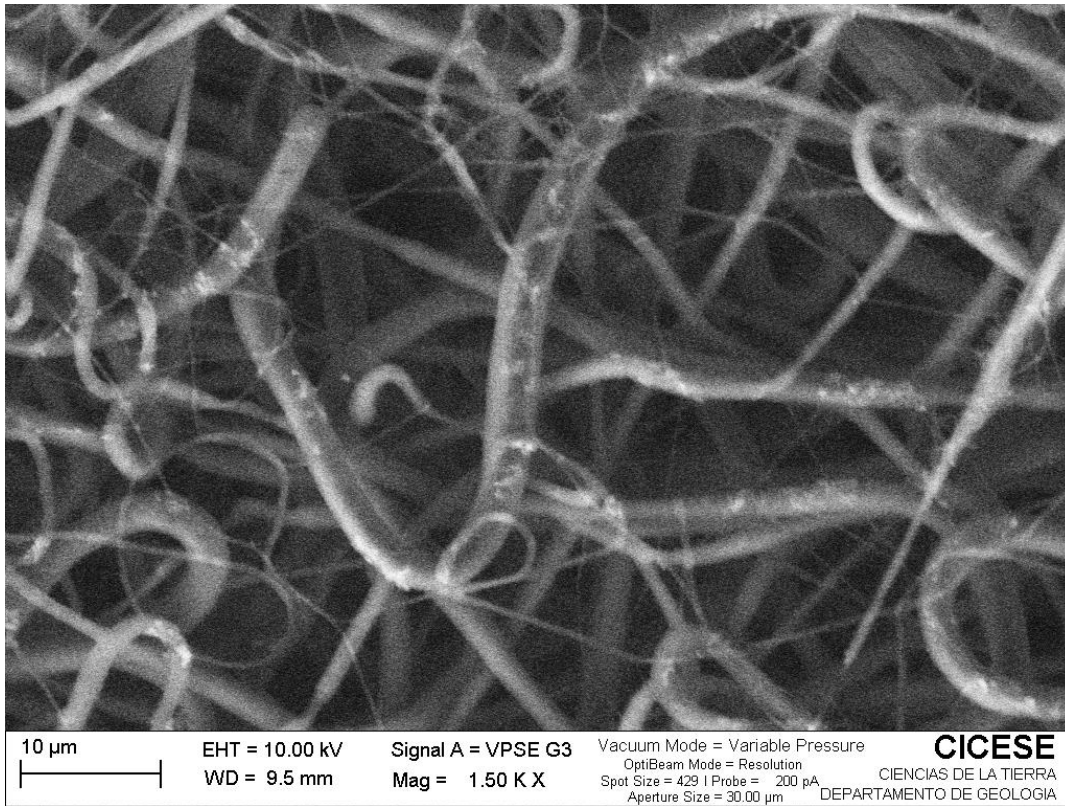


Figura 22. Fibras de PCL/Ru-2 0.1% (1500 x).

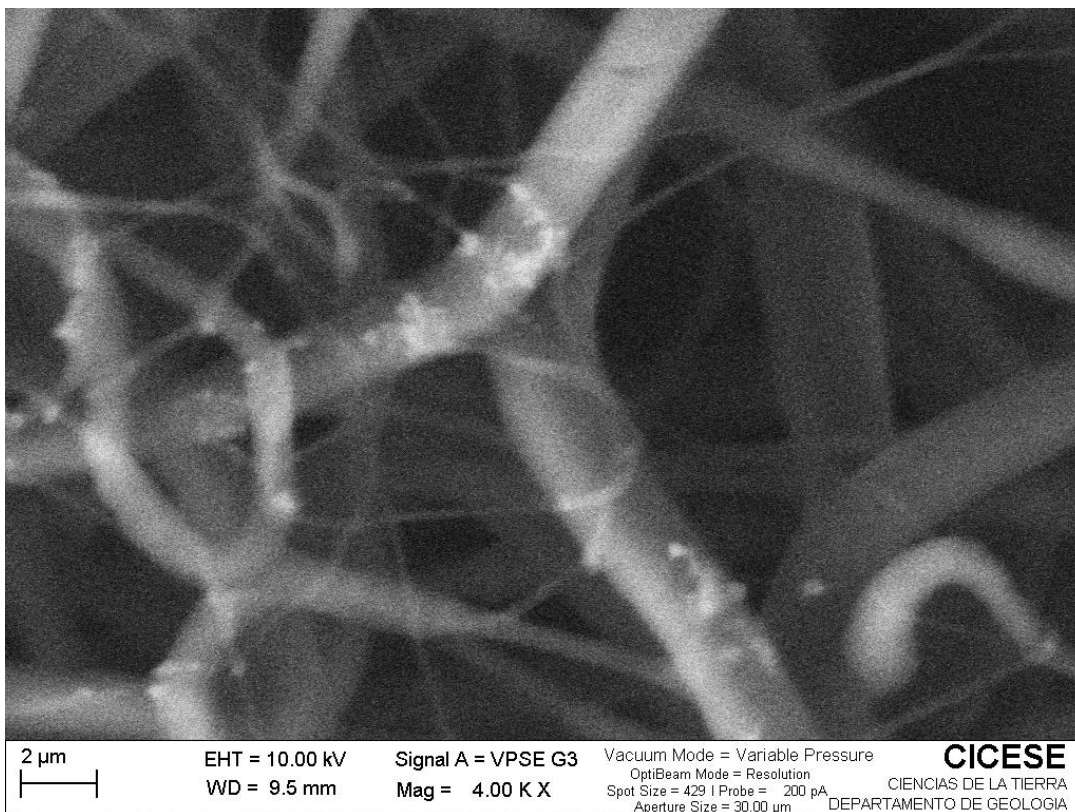


Figura 23. Fibras de PCL/Ru-2 0.1% (4000 x).

Con respecto al diámetro de los andamios **PCL/Ru-2 0.1%**, se tomó en consideración la figura 21, 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-2 0.1%** es $10.79 \pm 4.21 \mu\text{m}$, las cuales son fibras más delgadas que las fibras de PCL control. Cuya distribución más predominante, según su histograma es entre 8.87 a 12.87 μm , seguido de un rango de 4.87 a 8.87 μm , continuando con el rango entre 12.87 a 16.87 μm , finalizando con la distribución donde existen menor cantidad de fibras, que se encuentran entre 0.87 a 4.87 μm (figura 24).

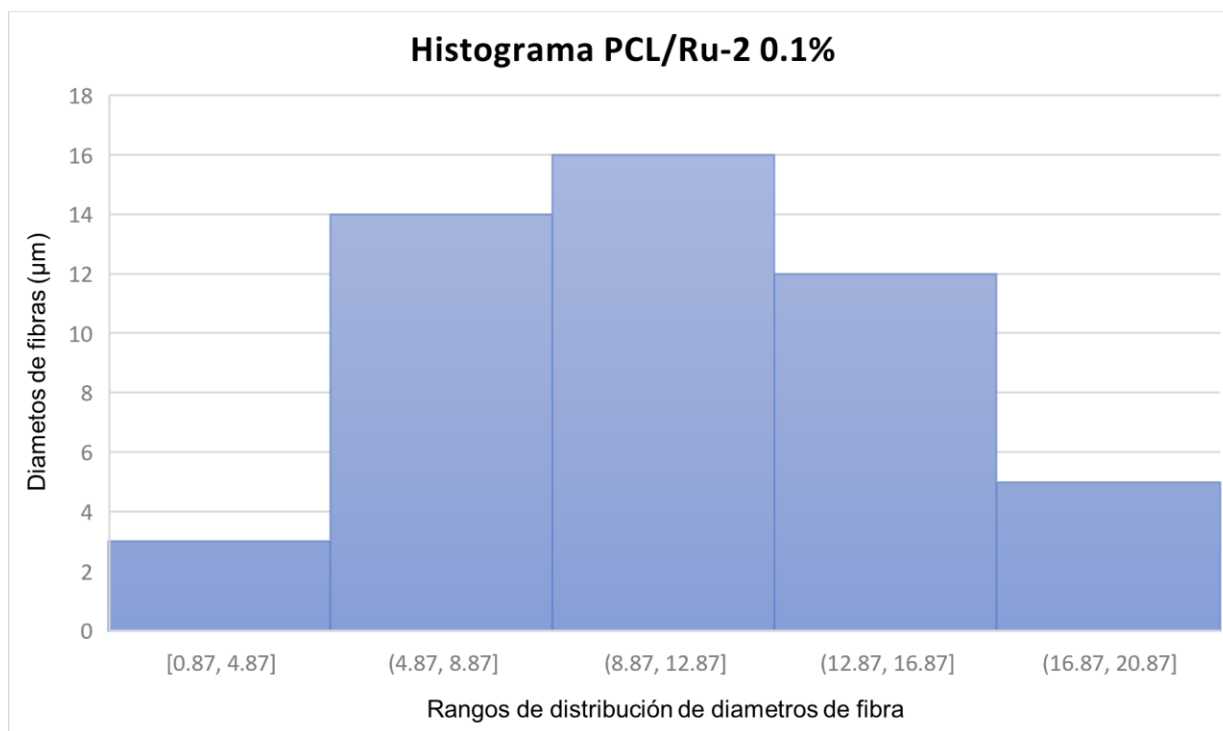


Figura 24. Histograma de **PCL/Ru-2 0.1%**. Distribución de diámetros de fibras.

7.3.3. Fibras de PCL/Ru-2 0.5%

En el caso de las fibras **PCL/Ru-2 0.5%**, también se puede observar una recolección en distribución aleatoria al colector, así mismo, se puede observar un grosor uniforme y grueso, de tal manera que las fibras pueden apreciarse homogéneas, se puede también observar una estructura tridimensional, que integran solo fibras gruesas, no se aprecia presencia de bulbos ni artefactos en el andamio (Figura 25).

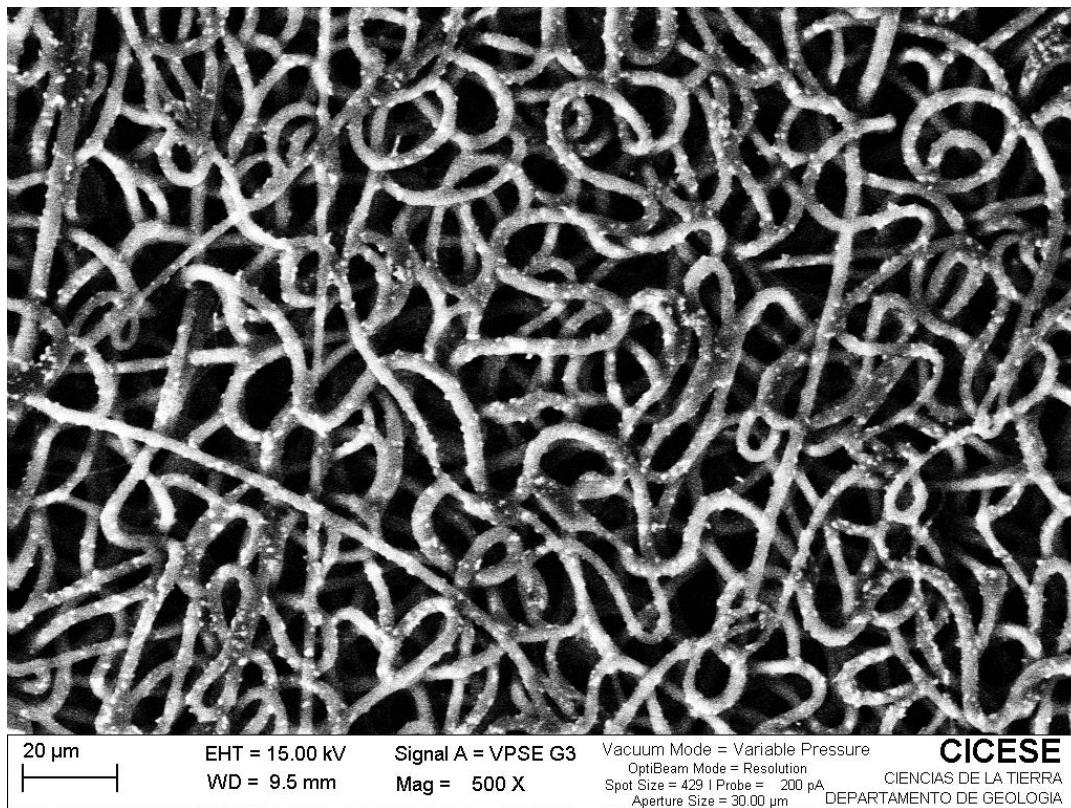


Figura 25. Fibras de **PCL/Ru-2 0.5%** (500 x).

En el caso de las figura 22 y figura 23, las cuales son micrografías que esta aumentada 1500 x y 4000 x, respectivamente, se puede apreciar residuos de lo que seguramente es el complejo **Ru-2**, el cual no quedo inmerso en la fibra, alojándose en la superficie de las mismas, característica conveniente para este trabajo cuyo objetivo es que el complejo quede disponible para ser expuesto a moléculas de fotones y así poder capturarlas y promover la transferencia de electrones en dicha red tridimensional. Dichos residuos pueden verse de color blanco, que puede apreciarse incrustadas en la superficie de las fibras.

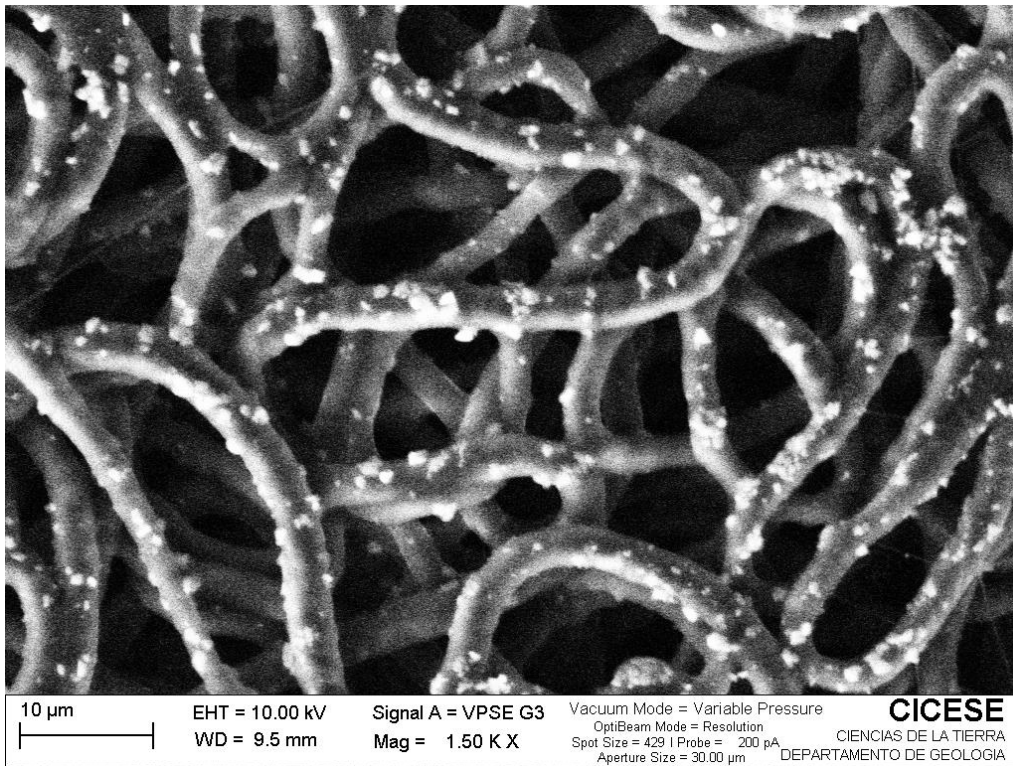


Figura 26. Fibras de **PCL/Ru-2 0.5%** (1500 x).

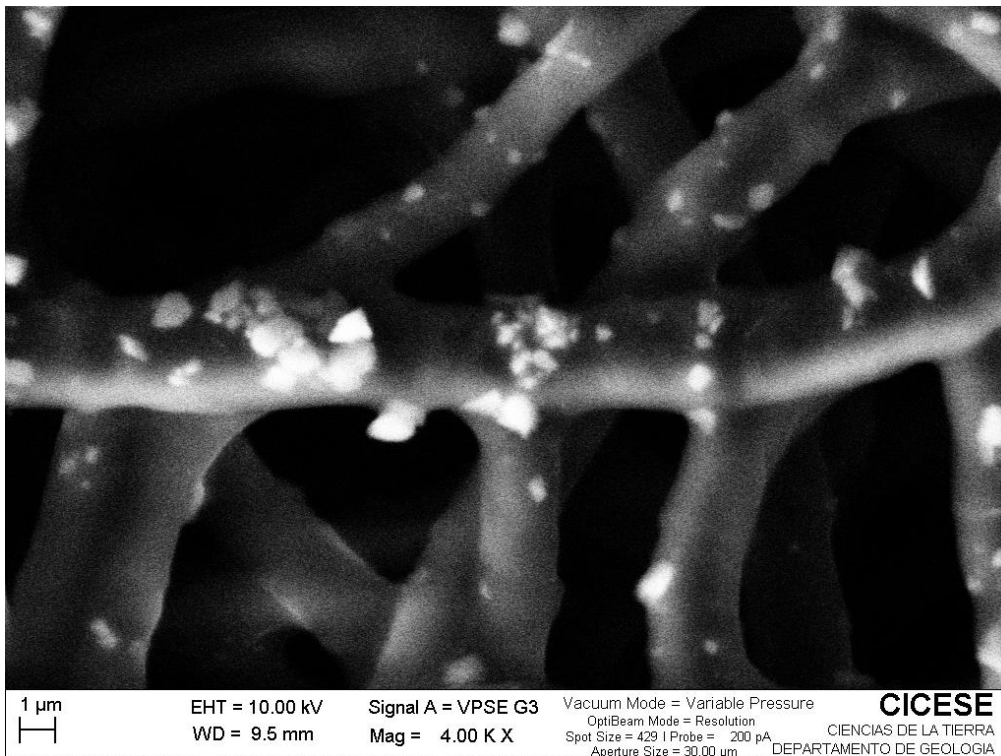


Figura 27. Fibras de **PCL/Ru-2 0.5%** (4000 x).

Con respecto al diámetro de los andamios **PCL/Ru-2 0.5%**, se tomó en consideración la figura 25, 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-2 0.5%** es $25.96 \pm 14.70 \mu\text{m}$, las cuales son fibras más gruesas que las fibras de PCL control. Cuya distribución más predominante, según su histograma es entre 30.51 a 44.51 μm , seguido de un rango de 2.51 a 16.51 μm , continuando con el rango entre 16.51 a 30.51 μm , seguido de un rango de 44.51 a 58.51 μm finalizando con la distribución donde existen menor cantidad de fibras, que se encuentran entre 58.51 a 72.51 μm (Figura 28).

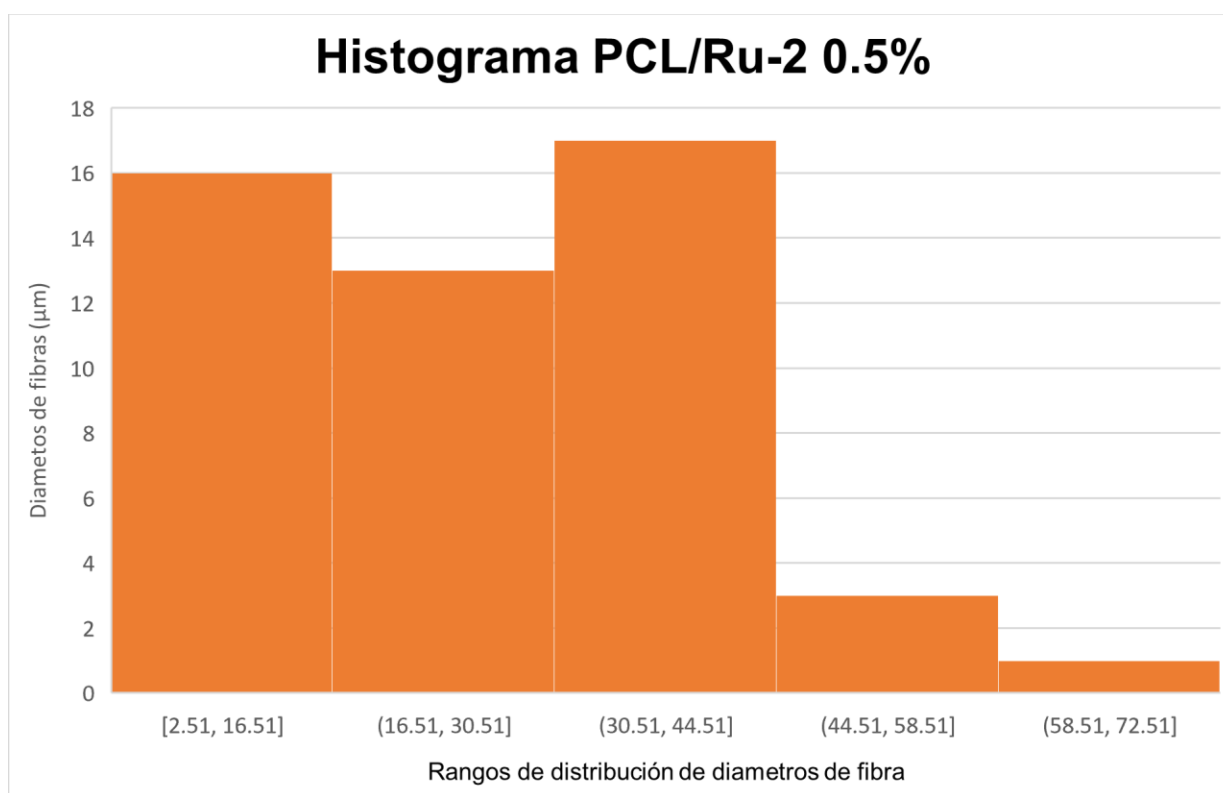


Figura 28. Histograma de PCL/ Ru-2 0.5%. Distribución de diámetros de fibras.

7.3.4. Fibras de PCL/Ru-2 1.0%

En el caso de las fibras **PCL/Ru-2** 1%, también se puede observar una recolección en distribución aleatoria al colector, así mismo, se puede observar un grosor uniforme y grueso, de tal manera que las fibras pueden apreciarse homogéneas, se puede también observar una estructura tridimensional, que integran solo fibras gruesas, no se aprecia presencia de bulbos ni artefactos en el andamio (Figura 29).

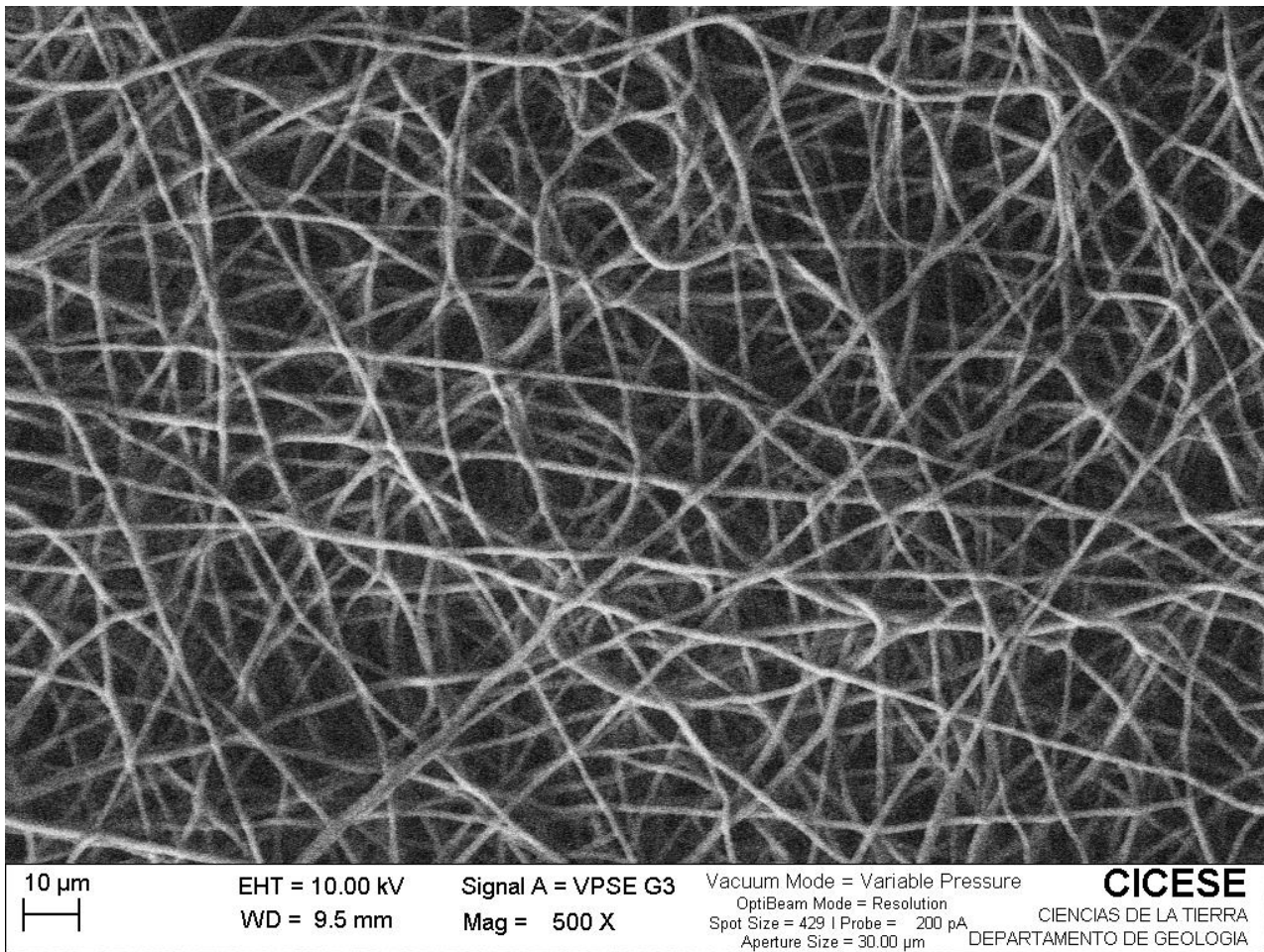


Figura 29. Fibras de **PCL/Ru-2** 1.0% (500 x).

En el caso de las figuras 26 y 27, 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-2**, el cual quedo inmerso en la fibra, alojándose en toda la masa de las mismas.

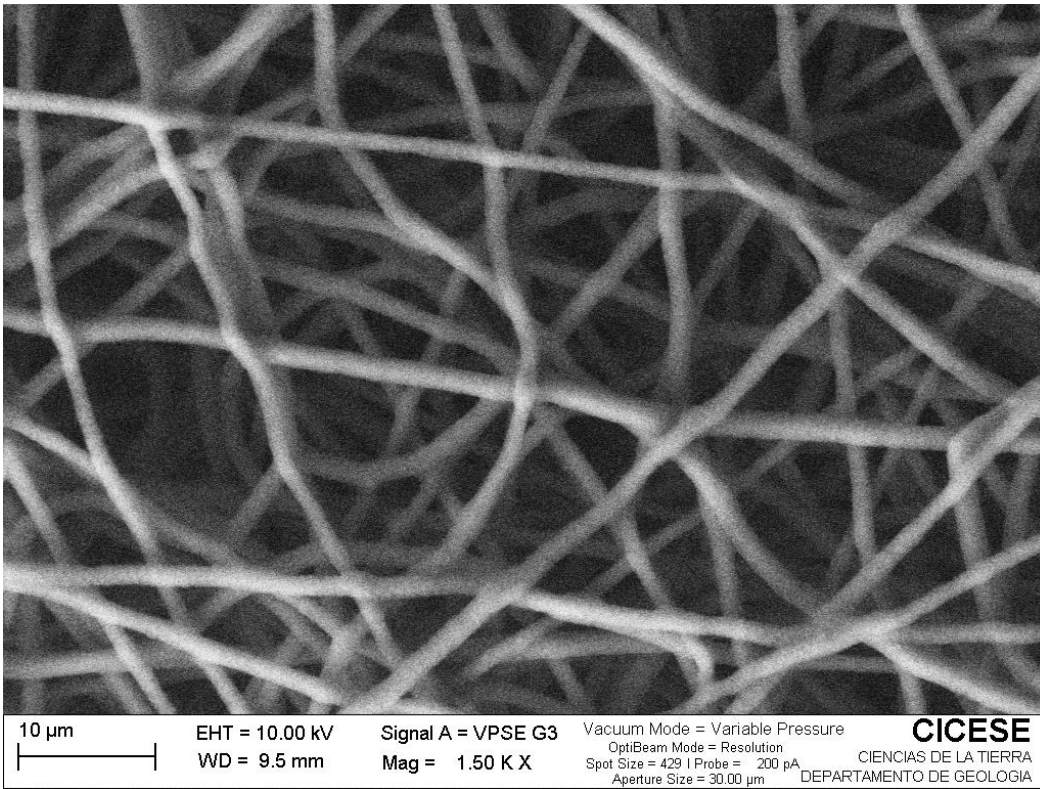


Figura 30. Fibras de **PCL/Ru-2 1.0%** (1500 x)

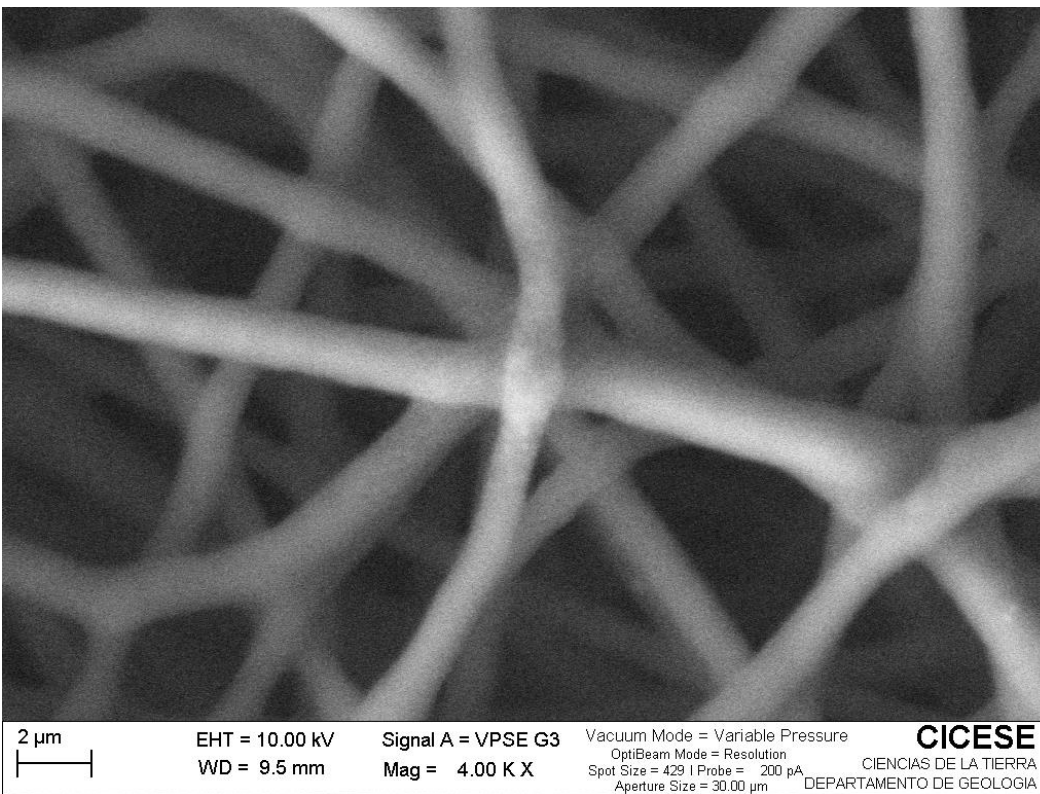


Figura 31. Fibras de **PCL/Ru-2 1.0%** (4000 x).

Con respecto al diámetro de los andamios **PCL/Ru-2 1.0%**, se tomó en consideración la figura 29, 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-2 1.0%** es $10.41 \pm 4.70 \mu\text{m}$, las cuales son fibras más delgadas que las fibras de PCL control. Cuya distribución más predominante, según su histograma es entre 10.32 a 14.82 μm , seguido de un rango de 5.82 a 10.32 μm , continuando con el rango entre 1.32 a 5.82 μm , seguido de un rango de 14.82 a 19.32 μm finalizando con la distribución donde existen menor cantidad de fibras, que se encuentran entre 19.32 a 23.82 μm (figura 32).

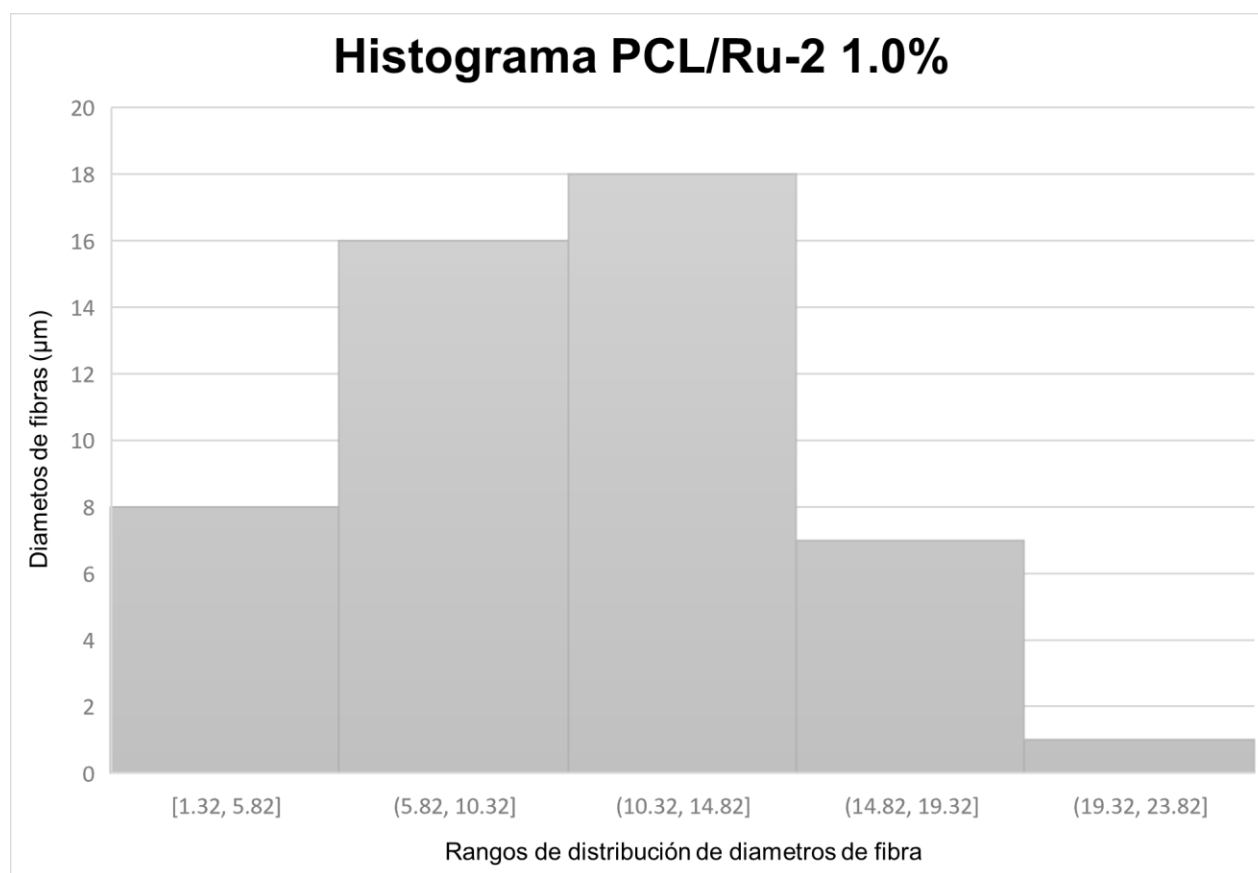


Figura 32. Histograma de **PCL/Ru-2 1.0%**. Distribución de diámetros de fibras.

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-2 0.5%** y las más delgadas corresponden las de **PCL/Ru-2 1.0%**. 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-2 0.1%** con un 39.45%. El resto de las muestras se encuentran en un rango de ~45%.

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-2 0.5%** (aún más gruesas, que el control de PCL) y las más delgadas corresponden las de **PCL/Ru-2 1.0%**. Es decir, no presentan un comportamiento lineal, de hecho, las fibras con la mayor concentración de complejo Ru (II), son las más delgadas. Por el contrario, el % de porosidad, si presenta un comportamiento lineal, al ir aumentando el % de complejo de Ru (II), aumenta la porosidad de la fibra, pero la fibra control de PCL presenta el mayor % de porosidad 57.12% de todas las fibras estudiadas.

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

| Muestra | Diámetro promedio de las fibras ($\bar{x} \pm \sigma$) (μm) | Porcentaje de porosidad (%) |
|----------------------|---|--|
| PCLc | 14.25 \pm 7.48 | 57.12 |
| PCL/Ru-2 0.1% | 10.79 \pm 4.21 | 39.45 |
| PCL/Ru-2 0.5% | 25.96 \pm 14.70 | 40.96 |
| PCL/Ru-2 1.0% | 10.41 \pm 4.70 | 48.43 |

\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).

7.4. Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja transformada de Fourier, fue utilizada para buscar evidenciar la presencia del complejo **Ru-2** en las fibras de poli (caprolactona) (figura 29), para esto los grupos funcionales fueron identificados mediante las espectroscopias FTIR de la figura 29, 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 ester. En el mismo sentido, se puede ver en la figura 28, como el complejo **Ru-2** posee un grupo funcional amina (NH_2), y dicho grupo no se encuentra presente en el polímero, siendo este un indicativo clave de la presencia del complejo en las fibras.

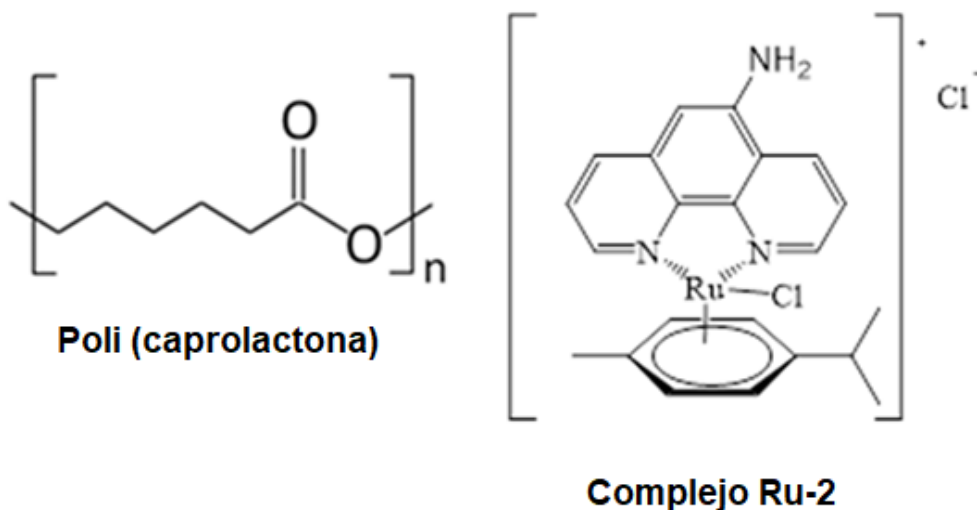


Figura 33. Estructura química de poli (caprolactona) y complejo **Ru-2**.

En la siguiente figura 34, se puede comparar los diferentes espectros FTIR de las fibras de PCL y **PCL/Ru-2**, 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 2939 a 2941 cm^{-1} , corresponde a vibración de los grupos alquilo, estas señales son un poco más pronunciadas en las fibras con mayor concentración del complejo de Ru (II) (0,5 y 1.0 %), debido posiblemente a los grupos isopropilo y metilo del fragmento de *p*-cimeno del complejo (Figura 34). Comparado con el espectro del control PCL, estas bandas se desplazan ligeramente a números de onda mayores 2940 cm^{-1} 2041 vs 2939 cm^{-1} .

Posteriormente, se puede encontrar una señal intensa entre los 1722 y 1724 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 1170 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 728 cm^{-1} , corresponde a cadenas de metilo (CH_2) el cual son parte del esqueleto básico del polímero.

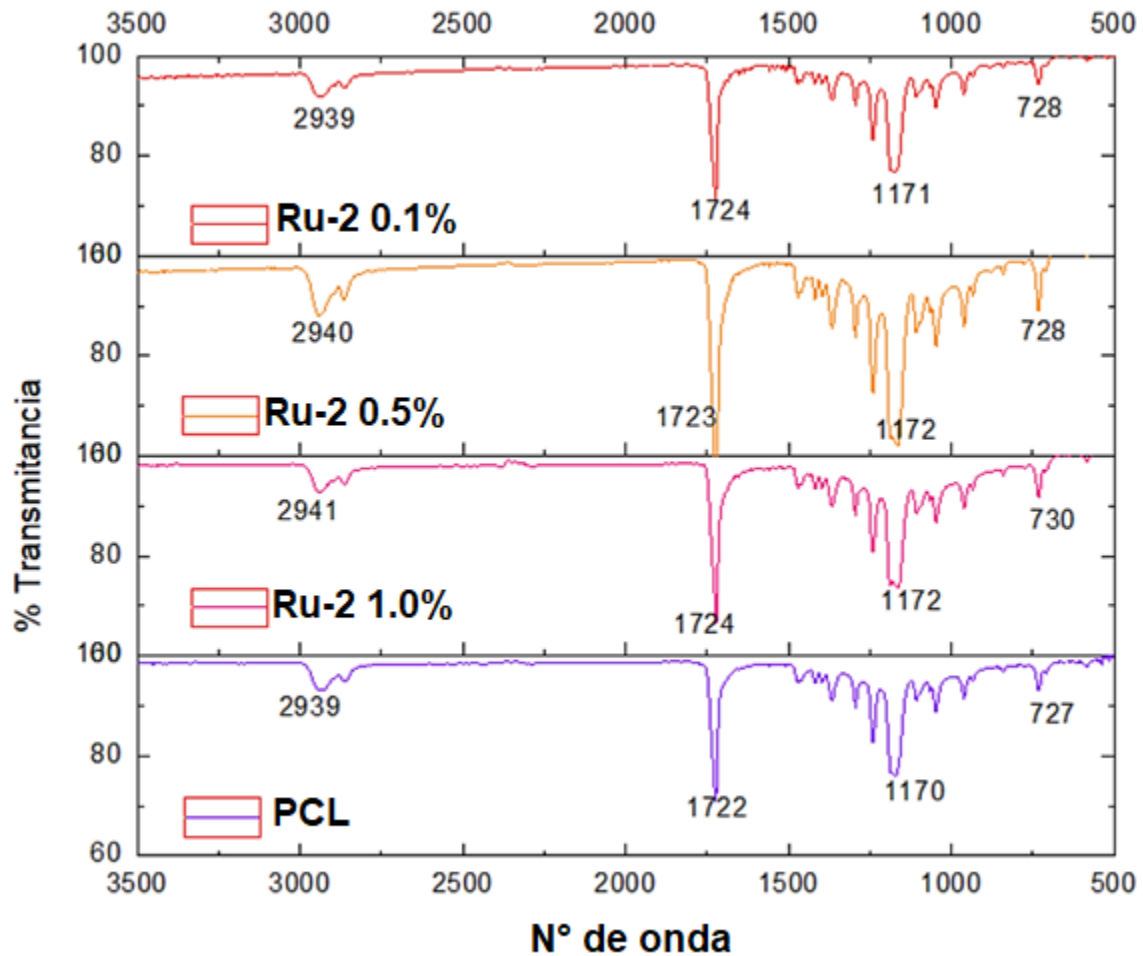


Figura 34. Espectroscopia FTIR de las fibras de PCL y PCL/Ru-2 (No. de onda= cm^{-1}).

Todas estas señales no proveen evidencia de la presencia del complejo **Ru-2**, ya que debe presentarse señales entre $3300\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a grupos aminos, 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).

Todas estas señales no proveen evidencia de la presencia del complejo **Ru-2**, ya que debe presentarse señales entre 3300~3030 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo amino del ligante 5-amino-1,10-fenantrolina del 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 CH_2 , encontrándose las señales a 1473 cm^{-1} , 1397 cm^{-1} y 1361 cm^{-1} , estiramiento del CH_2 , 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.

7.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por otro lado, el análisis termogravimétrico provee información sobre la estabilidad térmica de las fibras de PCL y **PCL/Ru-2**, en donde las fibras de PCL pierde un 8% de su masa a los 373 °C y las fibras **PCL/Ru-2** 0.1% pierde un 15% a los 365 °C, con respecto a las fibras **PCL/Ru-2** 0.5% pierden un 19% de su masa a los 361 °C, por último, las fibras **PCL/Ru-2** 1.0% pierden un 17% de su masa a los 353 °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-2** 0.1%, perdió su mayor parte de la masa a los 424 °C, los andamios **PCL/Ru-2** 0.5% a los 422 °C y, por último, las muestras de **PCL/Ru-2** 1.0% pierden el total de

su masa a los 416 °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.

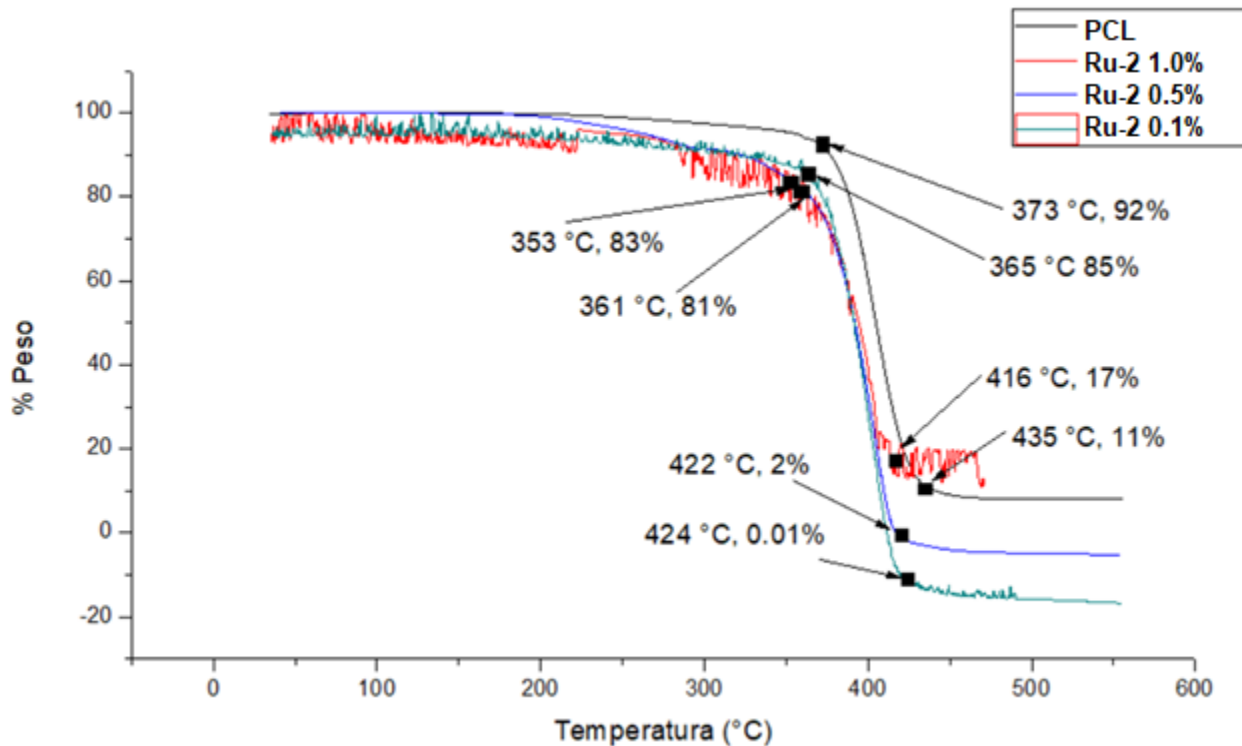


Figura 35. Termográmata TGA de las fibras de PCL y **PCL/Ru-2**.

7.6. 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 31, se observan los termogramas DSC de las fibras de PCL y **PCL/Ru-2**, 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-2** se encuentran entre los ~407-410 °C (figura 36). 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)

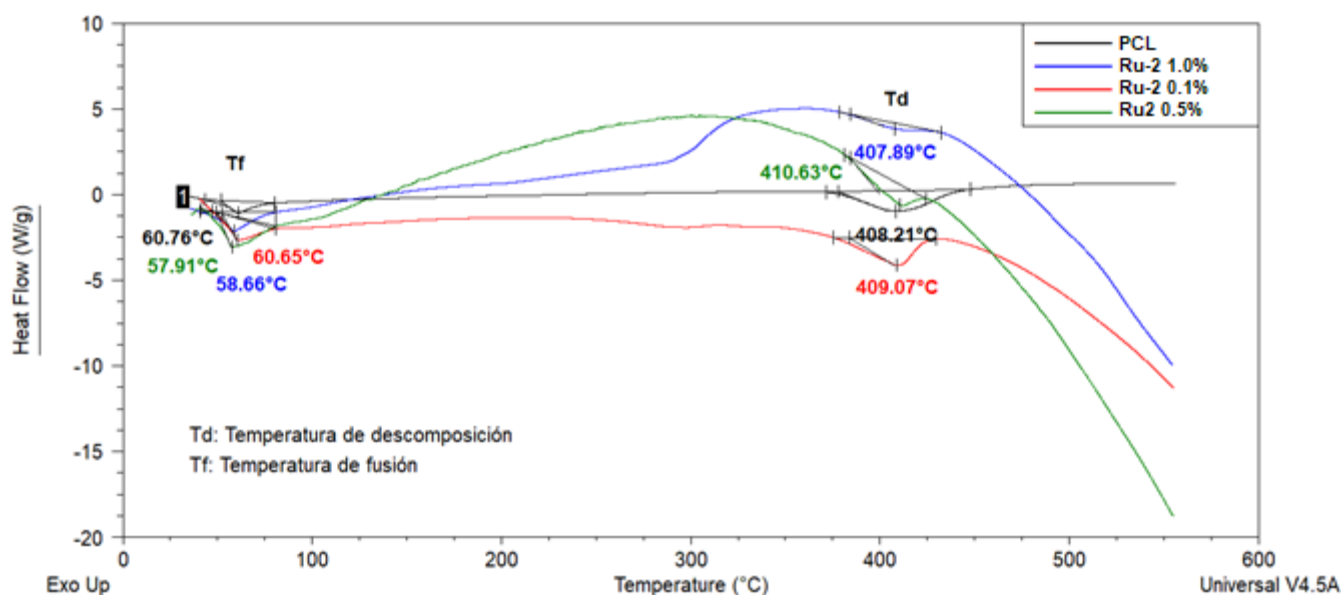


Figura 36. Termograma DSC de las fibras de PCL y **PCL/Ru-2**.

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.

7.7 Voltamperometría Cíclica (VC)



Figura 37. Electrodo de oro utilizado como electrodo de trabajo en los ensayos de VC.

La información de los procesos redox fueron registrados mediante voltamperometría cíclica, mediante un electrodo de trabajo de oro; se colocaron las fibras Ru-2 sobre la superficie. Fue utilizado un electrodo de referencia de plata / cloruro de plata (Ag/AgCl), como contraelectrodo se utilizó un electrodo de cobre, las mediciones fueron realizadas en medio acuoso; el seno de la solución electrolítica fue acetronitrilo HPLC (CH_3CN) con tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$).

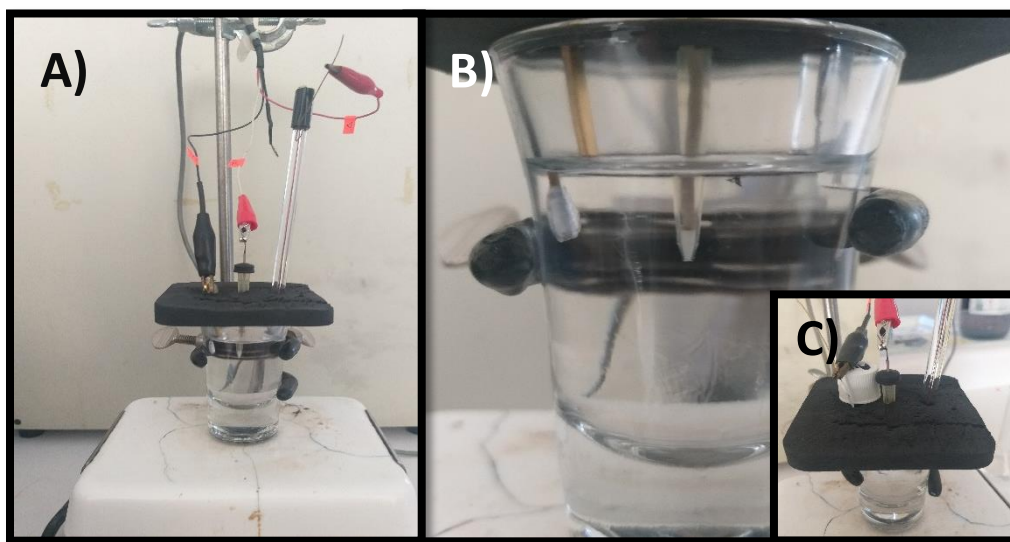


Figura 38. A) Montaje de la celda electrolítica, B) posicionamiento equidistante de electrodos, C) configuración de electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo.

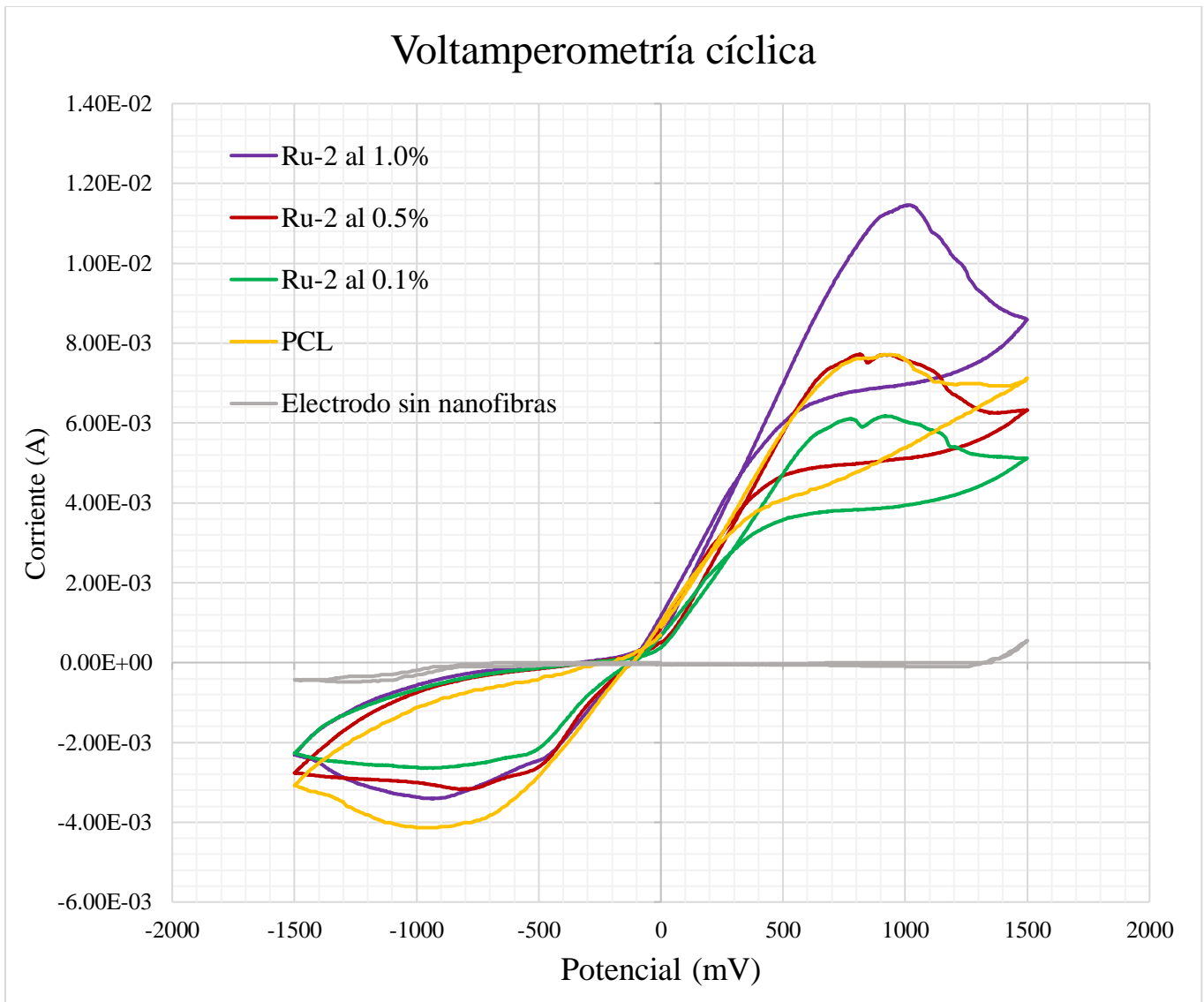


Figura 39. Voltamperograma de Ru-2.

El par redox mostrado en el voltamperograma (Fig.39), muestra una serie de picos; en la izquierda el pico catódico el cual representa fenómenos de reducción, en la derecha el pico anódico los cuales pertenecen a fenómenos de oxidación. La línea gris representa el potencial del electrodo de oro sin fibras, mientras que las fibras de PCL muestran actividad catalítica mayor a la muestra de Ru-2 al 0.1 wt%; tal como se muestra en la Figura 40, se observa que al recibir un aumento superior al 0.5 wt% de Ru-2 se obtiene un incremento en la corriente de pico anódico, lo que promueve procesos de oxidación en la superficie de las fibras Ru-2. Cabe destacar que la relación de potenciales mostrados evidencia la presencia de Ru-2 en nuestras fibras.

| Parámetro | Ru-2 - 1.0% | Ru-2 - 0.5% | Ru-2 - 0.1% | PCL |
|---------------|-------------|-------------|-------------|--------|
| $I_{p,a}$ mA | 10.60 | 6.70 | 5.38 | 6.17 |
| $I_{p,c}$ mA | 8.47 | 7.15 | 5.63 | 2.90 |
| $E_{p,a}$ V | 1.012 | 0.818 | 0.916 | 0.930 |
| $E_{p,c}$ V | -0.940 | -0.812 | -0.958 | -0.956 |
| $E_{p/2,a}$ V | 0.437 | 0.384 | 0.377 | 0.031 |
| $E_{p/2,c}$ V | -0.036 | -0.047 | -0.073 | -0.048 |

Figura 40. Voltamperograma de Ru-2.

7.8 Interacción del complejo de Ru (II) con las fibras de PCL

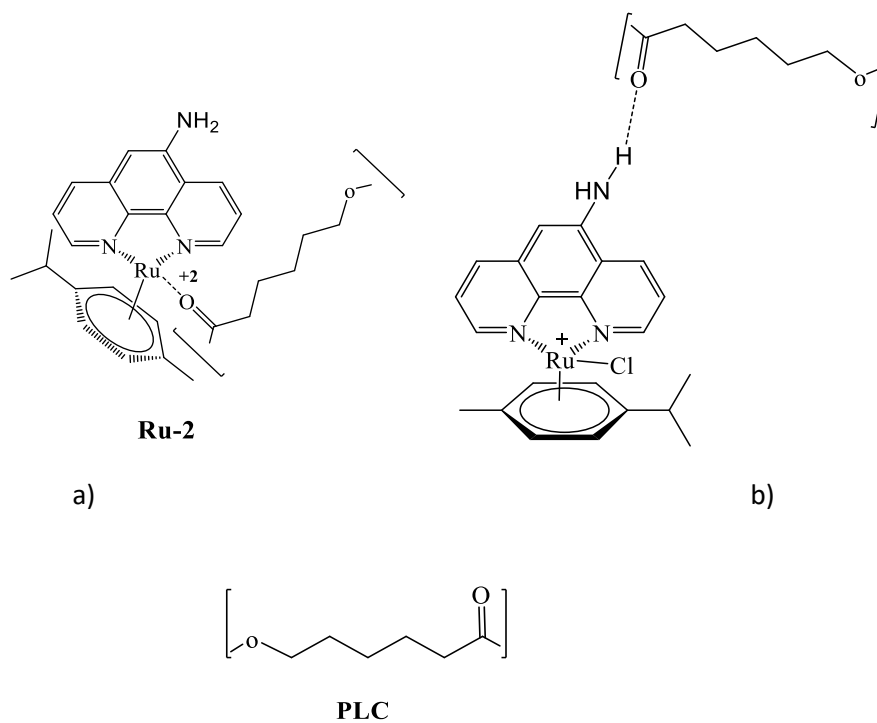


Figura 41. Posible interacción entre PLC y el complejo de Ru (II).

En una posible interacción entre el complejo Ru (II) y PCL (Figura 41a), el ligando de cloruro coordinado (Cl^-), es desplazado por la mitad 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. En la figura 41b, la interacción es a través de enlaces de hidrógeno con el grupo amino y el carbonilo de PLC, que es posible para **Ru-2**.

VII. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado una recopilación teórica de fibras fabricadas por la técnica de electrohilado, donde se ha encontrado que el uso de andamios tridimensionales fibrosos en las celdas solares sensibilizadas con tinte promueve la transferencia de electrones. Dichas fibras han sido propuestas ampliamente para ser colocadas en el foto-ánodo, contra-electrodo y como electrolito en las celdas. Una gran variedad de fibras con diferentes composiciones químicas se ha propuesto, pero los complejos metálicos han predominado por su alta eficiencia en conductividad y almacenamiento de energía. Por lo tanto, este proyecto creó exitosamente microfibras de poli (caprolactona) funcionalizadas con el complejo de Ru (II). Dichas fibras poseen una morfología homogénea, sin bulbos, pero con incrustaciones sólidas evidentes en la superficie, con fibras entre los ~ 10 a $25 \mu\text{m}$ y porcentajes de porosidad entre los $\sim 45\%$. A pesar de que la espectroscopia FTIR no adiciona evidencia de la incorporación del complejo en las fibras poliméricas. Los termogramas TGA y DSC muestran pequeñas variaciones de temperatura que demuestran su incorporación. Así mismo, la temperatura de fusión y degradación de las fibras son adecuadas para su uso en una celda solar sensibilizada con tinte. Como trabajo futuro, se evaluará la conductividad de las fibras y sus propiedades mecánicas, para así demostrar por completo su potencial uso en dicha aplicación.

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 |
| Redox | 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 | Acetilacetonato 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 |

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>
- Adachi, S. (2015). *Earth Abundant Materials for Solar Cells*. (Wiley, Ed.) (1st ed.). West Sussex.
- Aghazada, S., & Nazeeruddin, M. K. (2018). Ruthenium Complexes as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020052>
- Al-alwani, M. A. M., & Ludin, N. A. (2016). Dye-sensitized 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>
- Álvarez-Suárez AS, Dastager SG, Bogdanchikova N, Grande D, Pestryakov A, García-Ramos JC, Pérez-González GL, Juárez-Moreno K, Toledano-Magaña Y, Smolentseva E, Paz-González JA, Popova T, Rachkovskaya L, Nimaev V, Kotlyarova A, Korolev M, Letyagin A, Villarreal-Gómez LJ. (2020). Electrospun Fibers and Sorbents as a Possible Basis for Effective Composite Wound Dressings. *Micromachines*, 11(4):441.
- 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>
- 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>
- Bennett, M. A., & Smith, A. K. (1974). Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2), 233–241. <https://doi.org/10.1039/DT9740000233>
- 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>
- Buzgo, M., Mickova, A., Rampichova, M., & Doupanik, 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. Recent Progress in Dye Sensitized Solar Cells. *Int. J. Adv. Res. Ideas Innov. Technol.* 2017, 3, 77–85.

Dayan, Serkan, Nilgün Kayaci, and Nilgün Kalaycioğlu Özpozan. “Improved Performance with Molecular Design of Ruthenium(II) Complexes Bearing Diamine-Based Bidentate Ligands as Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC).” *Journal of Molecular Structure*, no. li (2020): 127920. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127920>

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., & Thotawattage, 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>

D. J. Yun, H. M. Ra, S. B. Jo, W. Maeng, S. H. Lee, S. Park, J. W. Jang, K. Cho and S. W. Rhee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 4588–4594.

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. Mombro, 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)
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145–153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
- 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.
- 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 future 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/https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.02.018>
- Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world : - A review, 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 TiO₂ Nanofibers, 19(November), 6536–6542. <https://doi.org/10.1021/cm702601t>

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>

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>

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/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.022>

Macelroy, J. M. D. (2016). Closing the carbon cycle through rational use of carbon-based fuels. *Ambio*, 45(1), 5–14. <https://doi.org/10.1007/s13280-015-0728-7>

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>

- 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/10.1016/j.msec.2018.08.052>
- 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>
- 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.; Selim, Y. Factors Affect Dye Sensitized Solar Cells performance. *Renew. Energy Sustain. Dev.* 2017, 3, 83–86.
- 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>
- 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>

Patrício, T., Glória, A., & Bártolo, P. (2013). Mechanical and Biological Behaviour of PCL and PCL / PLA Scaffolds for Tissue Engineering Applications. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1645–1650.

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=FkaNOdww0FQC>.

Peng, S., Zhu, P., Wu, Y., Mhaisalkar, S. G., & Ramakrishna, S. (2012). Electrospun conductive polyaniline-poly(lactic 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>.

Raga, S. R., & Fabregat-Santiago, F. (2013). Supporting Information for Temperature effects in Dye-Sensitized Solar Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2328–2336.

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>

REN21. (2018). *Renewables 2018 Global status report*. Retrieved from 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

Rockström, B. J., Gaffney, O., Rogelj, J., Meinshausen, M., Nakicenovic, N., & Joachim, H. (2020).

A roadmap for rapid decarbonization, 355(6331).

Roslan, N., Ya, M. E., Radzi, M. A. M., Hashimoto, Y., Jamaludin, D., & Chen, G. (2018). Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading : New insights for solar radiation manipulation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92(April), 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.095>

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/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., Hirsch, 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>

Seok, J., Ryu, Y., Lee, A., Jeong, I., Lee, N., & Hwa, M. (2015). Ruthenium based nanostructures driven by morphological controls as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/C4CP04506H>

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>

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.

Tan, L-F., Liu, X-H., Chao, H., & Jic, L-N. (2007). Synthesis, DNA-binding and photocleavage studies of ruthenium(II) complex with 2-(3'-phenoxyphenyl)imidazo [4,5-f][1,10]phenanthroline. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101 (1): 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.08.006>

Valladolid, J.; Hortigüela, C.; Busto, N.; Espino, G.; Rodríguez, A. M.; Leal, J. M.; Jalón, F. A.; Manzano, B. R.; Carbayo, A.; García, B. (2014). No T. B. *Dalt. Trans*, 43 (6), 2629–2645.

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

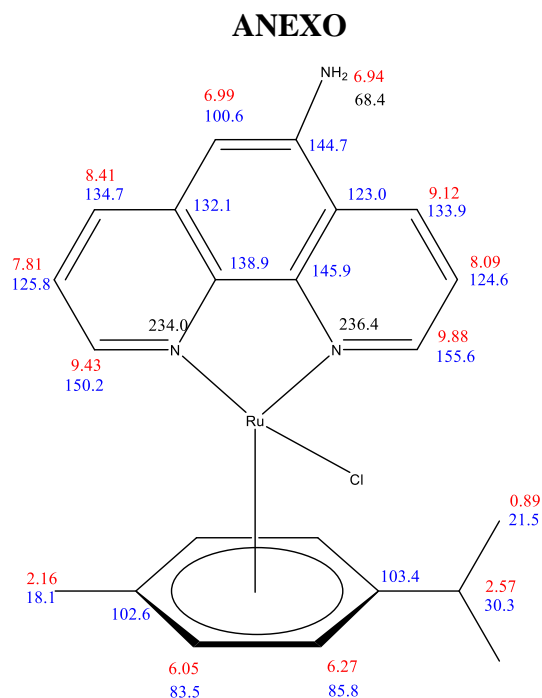
a Bioengineering Biomaterials Course, 37(1), 27–36.

- 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.
- Wua, J-Z-. & Yuan, L. (2004). Synthesis and DNA interaction studies of a binuclear ruthenium(II) complex with 2,9-bis(2-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)-1,10-phenanthroline as bridging and intercalating ligand. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98 (1): 41-45. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2003.08.011>.
- Würfel, P., & Würfel, U. (2016). *Physics of Solar Cells (3rd Edition)*. Boschstr: Wiley-VCH.
- Y. Hou, Z. P. Chen, D. Wang, B. Zhang, S. Yang, H. F. Wang, P. Hu, H. J. Zhao and H. G. Yang, *Small*, 2014, 10, 484–492.
- 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>

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>



Presentación gráfica de los datos de RMN (¹H, ¹³C, ¹⁵N, COSY, HSQC, HMBC) para Ru-2:

Figura S1. ¹H RMN datos en rojo, ¹³C NMR datos en azul, y ¹⁵N NMR datos en negro.

| | | | | | | |
|-----------------------------|-------|--|--------------|-------|--------------|-------|
| HSQC | 138.9 | | ³ | | ³ | |
| | | | ↔ | 83.5 | | ↔ |
| | | | | | | ↔ |
| | | | | | | 150.2 |
| Grupos CH=N | 144.7 | | ² | | ³ | |
| | | | ↔ | 85.8 | | 9.12↔ |
| | 145.9 | | | | | 144.7 |
| 9.43 | 150.2 | | ³ | | ³ | |
| | | | ↔ | 103.4 | | ↔ |
| | | | | | | 145.9 |
| 9.88 | 155.6 | COSY | ³ | | ³ | |
| | | | ↔ | 30.3 | | ↔ |
| | | | | | | 155.6 |
| Grupos CH aromáticos | 0.89 | 2.57 | ² | | ² | |
| | | | ↔ | 83.5 | | 9.43↔ |
| | 6.05 | 83.5 | | | | 125.8 |
| 6.05 | 83.5 | 6.05 | 6.27 | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 134.7 |
| 6.27 | 85.8 | 7.81 | 8.41 | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 138.9 |
| 6.99 | 100.6 | | 9.43 | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 102.3 |
| 7.81 | 125.8 | 8.09 | 9.12 | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 138.9 |
| 8.09 | 124.6 | | 9.88 | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 100.6 |
| 8.41 | 134.7 | | | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 123.0 |
| 9.12 | 133.9 | ¹H-¹³C HMBC | | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 133.9 |
| | | | | | ³ | |
| | | | | | ↔ | 155.6 |

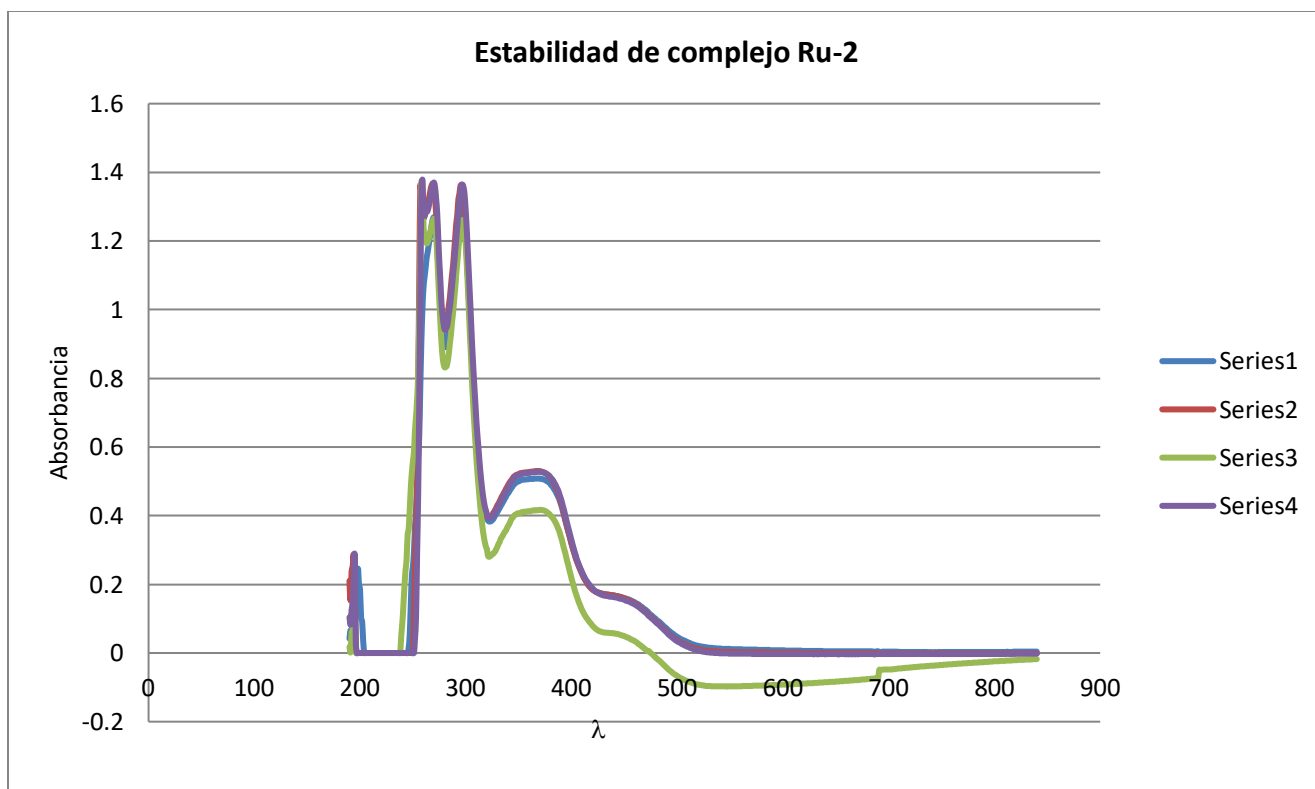


Figure S2. Compuesto **Ru-2**. UV-Vis (1×10^{-4} M, DMSO), azul 0 h, roja 24h, verde 48h, morado 72h.

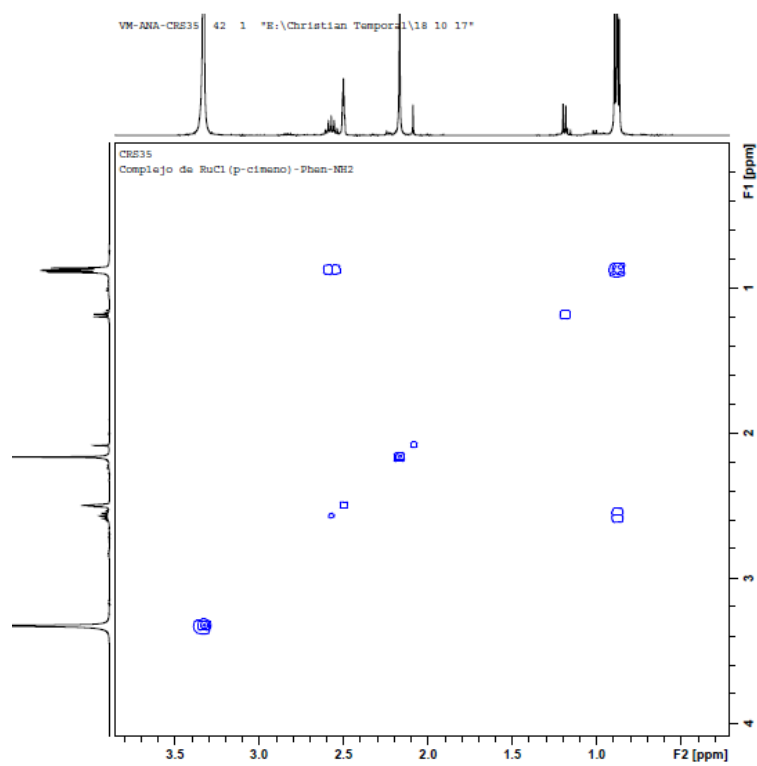


Figura S3. Ampliación de espectro COSY de **Ru-2** en DMSO_6 (A).

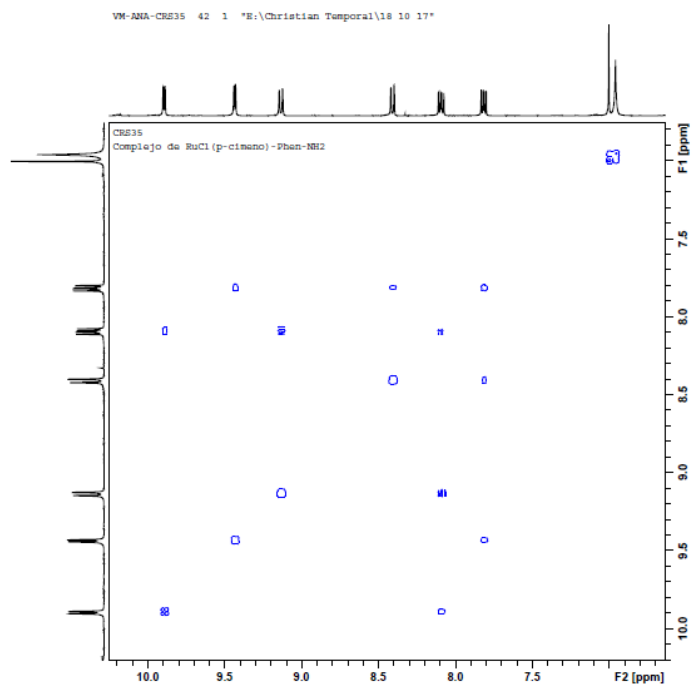


Figura S4. Ampliación de espectro COSY de **Ru-2** en DMSO d_6 (C).

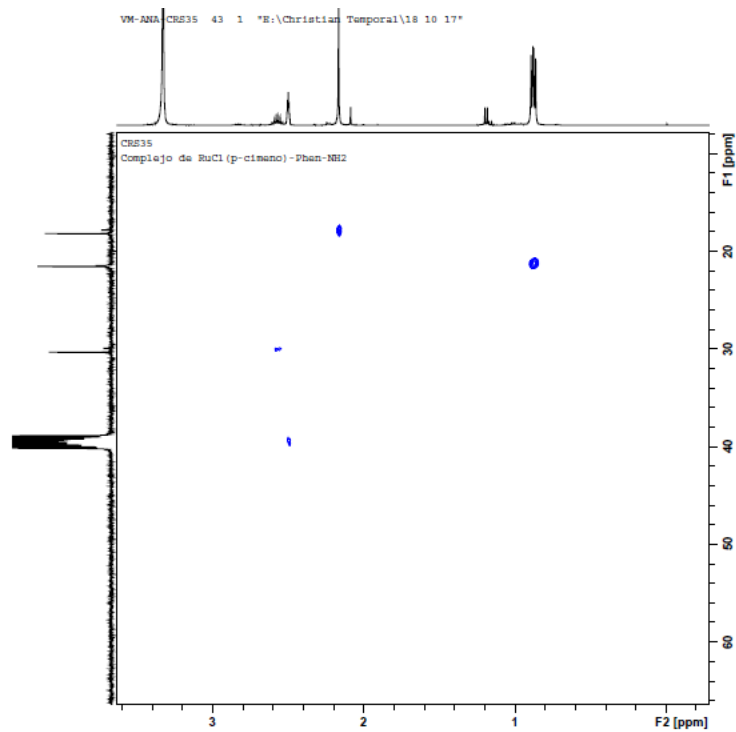


Figura S5. Ampliación de espectro HSQC de **Ru-2** en DMSO d_6 (A).

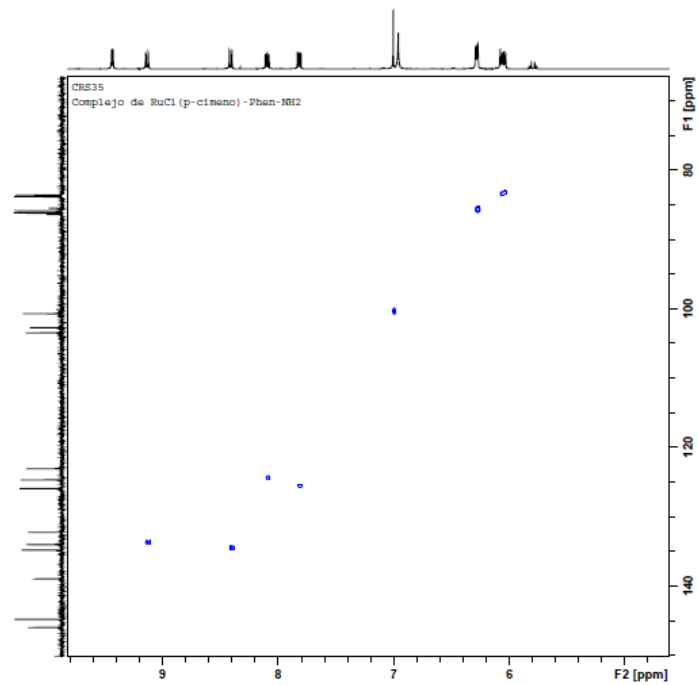


Figura S6. Ampliación de espectro HSQC de **Ru-2** en DMSO₆ (B).

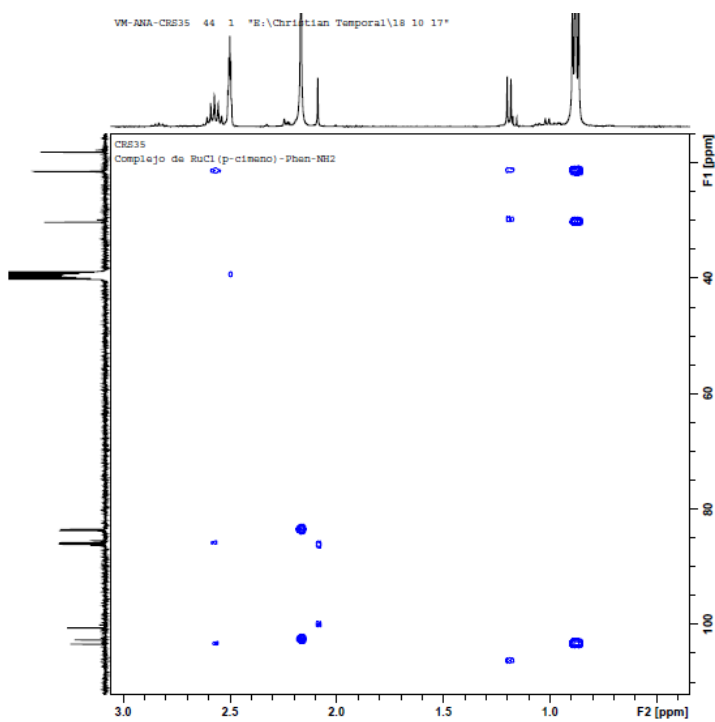


Figura S7. Ampliación de espectro HMBC de **Ru-2** en DMSO₆ (A).

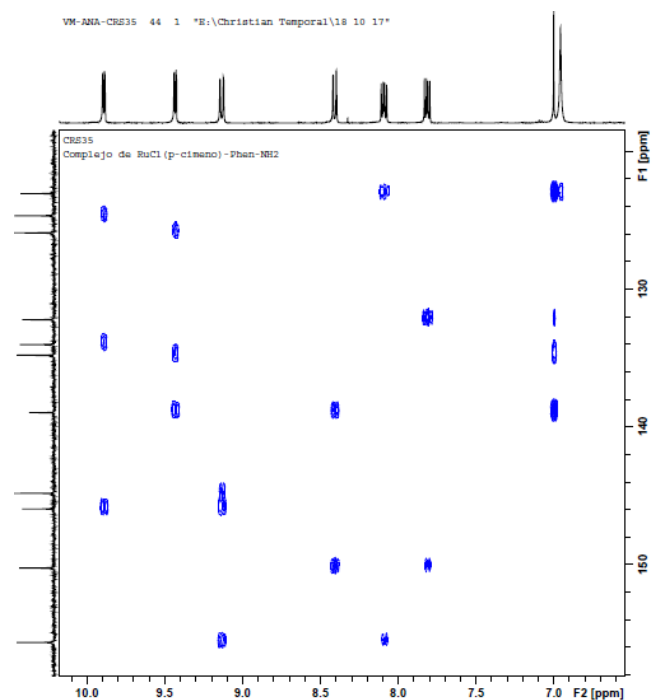


Figura S8. Ampliación de espectro HMBC de **Ru-2** en DMSO₆ (B).

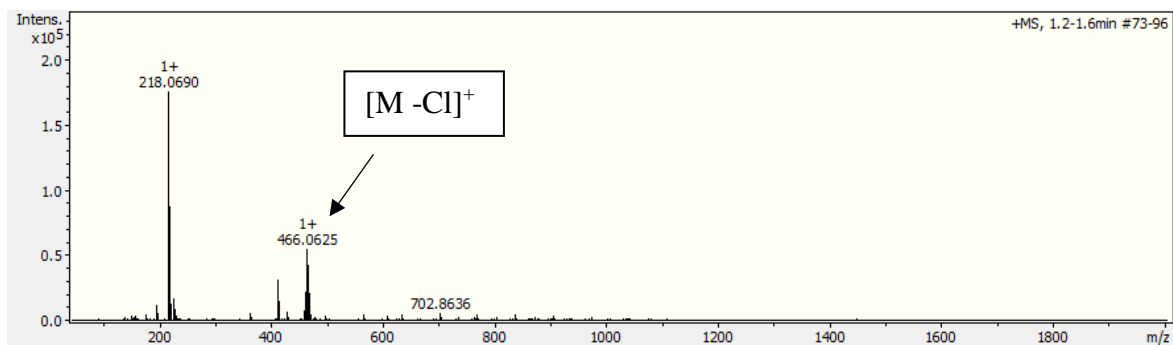


Figura S9. HRMS de compuesto **Ru-2**.

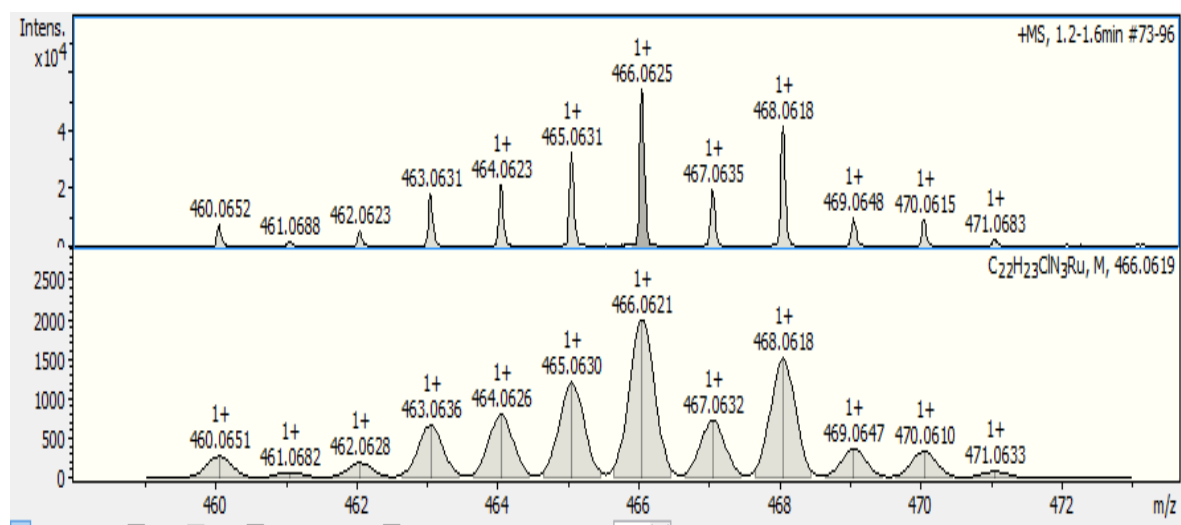


Figura S10. HRMS para Ru-2 (encima) y espectro simulado (debajo), para $[M + Na]^+$ del complejo Ru-2.