

Performance of DSSCs using extracts of *Coffea arabica*, *Punica granatum*, and *Fragaria × ananassa* as sensitizing natural dyes

Renny Nazario-Naveda¹, Moisés Gallozzo-Cárdenas², Luis Angelats-Silva³, Luisa Juárez-Cortijo⁴, Daniel Delfin-Narciso⁴, Santiago M. Benites¹

¹Vicerrectorado de Investigación, Universidad Autónoma del Perú, Lima 15842, Perú; renny.nazario@autonoma.pe, santiago.benites@autonoma.pe

²Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad César Vallejo, Trujillo 13001, Perú; mmgallozzo@ucvvirtual.edu.pe

³Laboratorio de Investigación Multidisciplinario, Universidad Privada Antenor Orrego, Trujillo 13008, Perú; langelatss@upao.edu.pe

⁴Grupo de Investigación de Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Universidad Privada del Norte, Trujillo 13007, Perú; luisa.juarez@upn.edu.pe, daniel.delfin@upn.edu.pe

Abstract– *The following investigation was aimed at studying the potential use of fruit extracts, with predominant components of anthocyanins (coffee, pomegranate and strawberry), as pigments in pigment-sensitized solar cells (DSSC). The cells were built using ITO conductive glasses coated with a TiO₂ layer integrated with the extracted pigments as photoanode and carbon particles as counter electrode. The performance of the DSSCs was studied by irradiating the cells with white LED light with a maximum intensity of 33 mW/cm². The pigments were characterized by FTIR and UV-Vis spectrophotometry techniques, obtaining characteristic spectra of its active components. The current, voltage and power density graphs allowed to evaluate the performance of the DSSCs, a filling factor (FF) of 44.6% was found for the cells sensitized with strawberry extract and an efficiency of 0.21% for those sensitized with coffee. EIS results confirm the FF value obtained from strawberry extract-sensitized cells caused by a low charge recombination rate. This work attempts to contribute to the use of natural pigments in the operation of DSSCs as a more ecological and economical alternative.*

Keywords– *DSSC, natural pigments, coffee, pomegranate, strawberry, anthocyanins.*

Rendimiento de DSSCs usando extractos de *Coffea arabica*, *Punica granatum*, y *Fragaria × ananassa* como pigmentos naturales sensibilizadores

Renny Nazario-Naveda¹, Moisés Gallozzo-Cárdenas², Luis Angelats-Silva³, Luisa Juárez-Cortijo⁴, Daniel Delfin-Narciso⁴, Santiago M. Benites¹

¹Vicerrectorado de Investigación, Universidad Autónoma del Perú, Lima 15842, Perú; renny.nazario@autonoma.pe, santiago.benites@autonoma.pe

²Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad César Vallejo, Trujillo 13001, Perú; mmgallozzo@ucvvirtual.edu.pe

³Laboratorio de Investigación Multidisciplinario, Universidad Privada Antenor Orrego, Trujillo 13008, Perú; langelatss@upao.edu.pe

⁴Grupo de Investigación de Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Universidad Privada del Norte, Trujillo 13007, Perú; luisa.juarez@upn.edu.pe, daniel.delfin@upn.edu.pe

Resumen– La siguiente investigación tuvo como propósito estudiar el potencial uso de extractos de frutas, con componentes predominantes de antocianinas (café, granada y fresa), como pigmentos en celdas solares sensibilizadas por pigmentos (DSSC). Las celdas se construyeron utilizando vidrios conductores de ITO recubiertas con una capa de TiO₂ integrados con los pigmentos extraídos como fotoánodo y partículas de carbono como contraelectrodo. El rendimiento de las DSSCs fue estudiado irradiando las celdas con luz LED blanca con una intensidad máxima de 33 mW/cm². Los pigmentos fueron caracterizados mediante las técnicas de espectrofotometría FTIR y UV-Vis, obteniendo espectros característicos de sus componentes activos. Las gráficas de densidad de corriente, voltaje y potencia permitieron evaluar el rendimiento de las DSSCs, se encontró un factor de llenado (FF) de 44.6% para las celdas sensibilizadas con extracto de fresa y una eficiencia de 0.21% para las sensibilizadas con café. Los resultados de EIS confirmaron el valor de FF obtenido por las celdas sensibilizadas con extracto de fresa causado por una baja tasa de recombinación de cargas. Este trabajo intenta contribuir al aprovechamiento de los pigmentos naturales en el funcionamiento de las DSSCs como una alternativa más ecológica y económica.

Palabras clave– DSSC, pigmentos naturales, café, granada, fresa, antocianinas.

I. INTRODUCCIÓN

Frente a la creciente demanda mundial de energía y la necesidad de mitigar el efecto ambiental de los combustibles fósiles, se ha convertido en una prioridad la búsqueda de fuentes de energía renovables y sostenibles. Hoy en día, muchos investigadores se concentran en la captación de energía de diversas fuentes, dado que el aumento de la población mundial requiere el uso de mayores cantidades de energía para diversos propósitos. Las celdas solares sensibilizadas por pigmentos (DSSC por sus siglas en inglés) han aparecido como una tecnología prometedora para convertir la luz solar en electricidad, son una opción excelente

frente a otras células solares por su sencillo método de fabricación y su bajo coste [1,2]. Las DSSC pueden emplear pigmentos naturales como sensibilizadores que pueden ser extraídos fácilmente de fuentes abundantes y renovables [3-5]. Dentro de estas fuentes naturales, destacan los frutos, hojas y raíces de plantas por su abundancia y su elevado contenido de antocianinas, carotenoides, clorofilas y otros pigmentos [6-9]. Estos exhiben una intensa absorción en el espectro de luz visible entre 400 y 700 nm, lo que las convierte en materiales efectivos para la absorción de luz [10-12].

Investigaciones recientes han reportado la capacidad de los pigmentos naturales derivados de diversas plantas como sensibilizadores [13-17]. En particular, el potencial de los pigmentos del café ha sido investigados para su uso en las DSSCs [18,19]. Por ejemplo, Ref. [20] usó residuos de granos de café para obtener pigmentos y usarlos como fotosensibilizadores. Las celdas fabricadas mostraron un voltaje de circuito abierto (V_{OC}) de 0.397 V. Así mismo, Ref. [21] empleó, entre otros, extracto acuoso de café. El rendimiento fotoelectroquímico de las DSSC basadas en este colorante mostró un Voc de 0.559 V, la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) de 0.85 mA/cm², un factor de llenado de 68.7% y una eficiencia de 0.33%. También, Ref. [22] investigó la eficiencia de las DSSC fabricadas con pigmentos obtenidos de pulpa de café desechado y café en polvo. Las celdas con el segundo pigmento fueron más eficientes con una potencia máxima (P_{max}) de 0.082 y una eficiencia de 0.244%.

Por otro lado, los pigmentos de la granada, rica en antocianinas, también han sido explorados extensivamente como sensibilizadores en DSSCs [23-25]. Ref. [26] construyó DSSC utilizando tres colorantes naturales diferentes, entre ellos la granada. La investigación demostró que el colorante de granada es una alternativa viable para reemplazar a los colorantes sintéticos como el rutenio N719, que son tóxicos y caros. Aun así, la eficiencia de las DSSC que utilizan

colorante de granada varía según diversos estudios. Ref. [27] informó de una eficiencia máxima del 1.1% con una J_{SC} de 1.31 mA/cm² y un V_{OC} de 0.480 V, usando TiO₂ nanocristalino en el fotoánodo y platino como contraelectrodo. En otro estudio presentado por Ref. [28] se informó de una I_{SC} de 2.2 μA, un V_{OC} de 0.370 V y un FF del 45%, lo que dio como resultado una eficiencia global del 1.5% bajo una iluminación de 100 mW/cm². Otro estudio realizado por Ref. [29] optimizó el fotoánodo y el contraelectrodo, logrando una eficiencia del 2%, con un V_{OC} de 0.39 mV y una J_{SC} de 12.2 mA/cm² también con una irradiación de 100 mW/cm².

Otro pigmento natural con potencial es el obtenido de las fresas, las cuales poseen un alto contenido de antocianinas [30-32]. Ref. [33] fabricó DSSCs utilizando pigmentos naturales extraídos de fresas en etanol como sensibilizadores. El coeficiente de absorción del colorante de fresa tiene lugar entre 200 y 400 nm y las celdas solares fabricadas alcanzaron un FF de 30.16%. Los valores de los parámetros fotovoltaicos reportados son numerosos y variados. Ref. [34] reportó un V_{OC} de 0.442 V, una J_{SC} de 0.6 mA/cm², un FF de 53.5% y una eficiencia de 0.14%. Mientras que, Ref. [35] encontró una eficiencia de 1.3%, un FF de 43%, un V_{OC} de 0.69 V y una J_{SC} de 3.1 mA/cm².

Las investigaciones revisadas resaltan el potencial de los pigmentos naturales obtenidos de estas frutas, pero también la importancia de incrementar su eficiencia y durabilidad. Uno de los principales problemas de los pigmentos naturales, es su fotoestabilidad, los pigmentos naturales tienden a degradarse bajo una exposición prolongada a la luz solar, lo que puede reducir la eficiencia y la vida útil de la DSSC [13]. Esto indica que, aunque los pigmentos extraídos de las frutas mencionadas son sensibilizadores prometedores, hay margen de mejora para igualar o superar el rendimiento de otros pigmentos naturales, de forma que su aplicación a gran escala sea viable. Es por eso, que el objetivo de esta investigación fue evaluar el desempeño de los pigmentos naturales extraídos de café, fresa y granada como sensibilizadores en DSSCs, analizando su rendimiento fotovoltaico. La implementación de estos pigmentos naturales en la tecnología de las DSSC constituye un avance importante para enfrentar los retos económicos y medioambientales, brindando una alternativa energética más limpia y sustentable, acorde con los principios de economía circular al utilizar subproductos de la agricultura.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Preparación de extractos

Se usó café molido (*Coffea arabica*), cáscaras de granada (*Punica granatum*) y fresa fresca (*Fragaria × ananassa*). Las cáscaras de granada fueron secadas al sol por 3 días para luego ser trituradas. Los procesos de obtención fueron similares, salvo la ratio de masa de fruto/volumen de alcohol, siendo 0.22, para el café y la granada y 0.42 para la fresa. Los frutos preparados fueron colocados en suspensión en alcohol al 96% (Alkofarma, Perú), de acuerdo a la ratio masa/volumen

correspondiente. Las suspensiones fueron llevadas a ultrasonido durante un tiempo de 30 minutos para luego dejarse en proceso de maceración por 48 horas. Al termino, los extractos fueron llevados nuevamente al ultrasonido por un tiempo de 30 minutos, para finalmente separar el sobrenadante y restos sólidos mediante filtración usando un filtro Whatman de 42/125 mm. Los extractos obtenidos se mantuvieron en almacenamiento a 4 °C (Fig. 1).

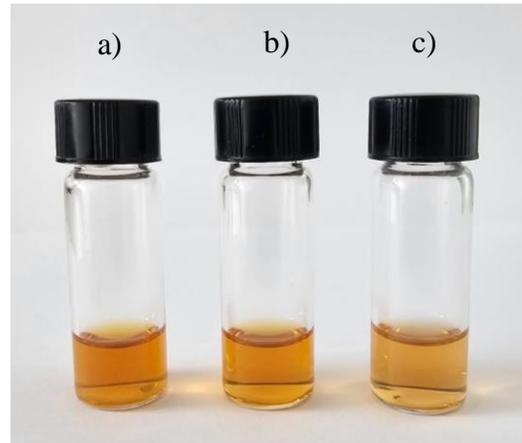


Fig. 1 Soluciones de extracto de a) café, b) granada, y c) fresa.

B. Preparación de la pasta de TiO₂

Se usó partículas de TiO₂ con fase anatasa y una pureza de 99.8 % (Merck, Alemania). La pasta de TiO₂ fue preparada mezclando TiO₂ en polvo, ácido acético y etanol. Se disolvieron 2 g de TiO₂ en 20 mL de etanol revolviendo la mezcla hasta su homogeneidad, luego se añadió gota a gota 0.8 mL de ácido acético y se mezcló hasta obtener una pasta.

C. Preparación de solución electrolítica

Los reactivos usados para la preparación de la solución de electrolito fueron etilenglicol, yoduro de potasio y yodo (Merck, Alemania). Se mezcló 0.83 gramos de yoduro de potasio (KI) en 10 ml de etilenglicol. Luego se añadieron 0.127 gramos de yodo (I₂) a la solución y se agitó mediante un agitador magnético. La solución se almacenó en una botella de color ámbar y se cerró herméticamente.

D. Preparación de contraelectrodo

El contra electrodo se preparó mediante la deposición de hollín de una vela encendida. Se usó una lámina de vidrio conductor de óxido de estaño dopado con indio (ITO) con resistencia de lámina de 10 Ω/cm² y dimensiones de 2x2.5 cm². Se encendió una vela, la lámina de vidrio ITO fue sostenida con unas pinzas con el lado conductor hacia abajo, a unos 5 a 10 cm por encima de la llama hasta obtener una capa homogénea. El carbono de la combustión de la cera se transporta en el humo y forma una deposición negra en el lado conductor del vidrio ITO.

E. Ensamble de DSSCs

Para la fabricación del fotoánodo se usó también una lámina de vidrio ITO de $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Se utilizó cinta adhesiva 3M como espaciador que cubriría un ancho de 0.5 cm desde el lado conductor de ambas láminas, de modo que se formó un área libre de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. La pasta de TiO_2 fue depositada sobre la superficie conductora mediante la técnica de deposición “doctor-blade” con la ayuda de una varilla de vidrio para esparcirla. Después, la película fue sometida a un tratamiento térmico de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos en un hot-plate. A continuación, se añadió por goteo el colorante de extracto sobre la película de TiO_2 , este proceso se realizó hasta 4 veces teniendo en cuenta la saturación del extracto y su secado sobre la película de ITO para lograr la adsorción de pigmentos sobre la superficie de TiO_2 . Finalmente, se añadió la solución de electrolito sobre la superficie de TiO_2 y se cubrió con el contraelectrodo para formar una estructura tipo sándwich. La estructura de la celda se sujetó con sujetapapeles en ambos lados para asegurar los dos electrodos.

F. Técnicas de caracterización

Para caracterizar la estructura cristalina de la pasta de TiO_2 y las partículas de carbono se usó un difractor de rayos X Bruker D8 Eco Advance, con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ y un paso de 0.02° . La morfología de las películas preparadas fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (STEM Vega 3 LMU-Tescan). Además, se realizaron experimentos de dispersión de luz dinámica (Nicomp Nano Z3000) para caracterizar la distribución de tamaño de las partículas de TiO_2 . Mientras que las propiedades ópticas de los extractos fueron caracterizadas utilizando un espectrofotómetro UV-vis Lambda 750 Perkin-Elmer a temperatura ambiente. Además, la determinación de grupos funcionales de los extractos se realizó mediante espectrofotometría FTIR (Thermo Fisher Nicolet iS-50).

El rendimiento fotovoltaico de las DSSCs fabricadas fue evaluado mediante mediciones con iluminación constante utilizando una fuente de luz LED blanca en combinación con Autolab PGSTAT bajo una intensidad de luz máxima de 33 mW/cm^2 . Los resultados medidos se trazaron en una curva J-V, a partir de la cual se pueden obtener los datos de voltaje de circuito abierto V_{OC} (V), densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} (mA/cm^2), factor de llenado (FF por sus siglas en inglés) y eficiencia (η). Mientras tanto, las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se evaluaron con un sistema potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N. Los espectros de impedancia se obtuvieron dentro del rango de frecuencia de 10 mHz y 100 kHz con un voltaje constante de 10 mV.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características ópticas de los extractos fueron estudiadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis con el fin de determinar la absorción de luz por parte de los compuestos orgánicos presentes. Este comportamiento se muestra en la

Fig. 2a. Para el extracto de cáscara de granada se observa un espectro de absorción con una elevación importante en el rango de longitud de onda de 380-600 nm con un pico en 428 nm. Resultados similares fueron encontrados también por otros autores [23,26,29], por ejemplo Ref. [36] encontró una diferencia entre los picos de absorbancia del extracto de la semilla y la cáscara de granada, siendo 472 nm y 448 nm, respectivamente. En el caso del extracto de café, el espectro se encuentra entre los 380-550 nm con un pico de absorbancia en los 420 nm, en concordancia con lo encontrado en otras investigaciones [19], confirmando la presencia de antocianinas [18], pero también la posible presencia de clorofila [20]. Finalmente, el extracto de fresa tiene un espectro de absorbancia más afilado en un rango de 380-450 nm, con un pico en los 393 nm y una elevación en los 550 nm aproximadamente. Ref. [33] muestra un espectro similar, con picos de absorbancia en 400 nm y en alrededor de los 500 nm, este último debido a la presencia de transiciones electrónicas de orbitales moleculares de enlace a antienlace [37]. Otros autores muestran espectros similares con un ligero corrimiento a la derecha [35,38]. La presencia de los picos encontrados corresponde a grupos funcionales presentes principalmente en las antocianinas, pero también se pueden asociar a rezagos de otros pigmentos como carotenoides y/o clorofilas presentes en estos materiales orgánicos [10,11]. Aun así, las condiciones de secado y los disolventes empleados para la extracción pueden afectar el contenido de los pigmentos obtenidos [34,39,40].

Para determinar los grupos funcionales contenidos en los extractos se realizó un análisis de espectrofotometría FTIR. El análisis se llevó a cabo en el rango de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ y se presenta en la Fig. 2b. Se observa la presencia de grupos funcionales presentes en compuestos de antocianinas en los tres extractos. En particular, en los espectros de los extractos de fresa y granada, se observaron los picos en 3374 y 3370 cm^{-1} , respectivamente; este grupo hidroxilo indica la presencia de grupos $-\text{OH}$ en compuestos de antocianinas o compuestos alcohólicos en solución [41,42]. Los picos en 2928 y 2937 cm^{-1} , para los extractos de fresa y granada respectivamente, indican la presencia de vibraciones de estiramiento C-H alifático [31]. La aparición del pico de absorción para el enlace C-O del alcohol en el número de onda 1055 y 1057 cm^{-1} , para los extractos de fresa y granada respectivamente, indican la presencia de fenoles en compuestos de antocianinas o compuestos de alcohol en el extracto [43,44]. Por otro lado, la absorción del doble enlace aromático $-\text{C}=\text{C}$ se muestra mediante la absorción en el número de onda 1721 y 1724 cm^{-1} , para los extractos de fresa y granada, respectivamente [27,31]. En el espectro del extracto de café se detectaron principalmente tres grupos funcionales, el pico en 3358 cm^{-1} asociado al grupo $-\text{OH}$, el estrechamiento $-\text{CH}$ con los números de onda en 2925 y 2953 cm^{-1} , asociados a las vibraciones CH_3 y CH_2 y lo que indicaría presencia de clorofila [42,43]; y el enlace de estiramiento $-\text{C}=\text{C}$ encontrada entre 1650 y 1700 cm^{-1} , lo que confirma el contenido de antocianinas en el extracto [18,44]. Los enlaces que se encuentran en el grupo hidroxilo de la antocianina podrían ser

los responsables de la unión del pigmento con las partículas de TiO_2 . Acción clave en el proceso de extracción de electrones y la generación de corriente eléctrica en el circuito de una DSSC [45].

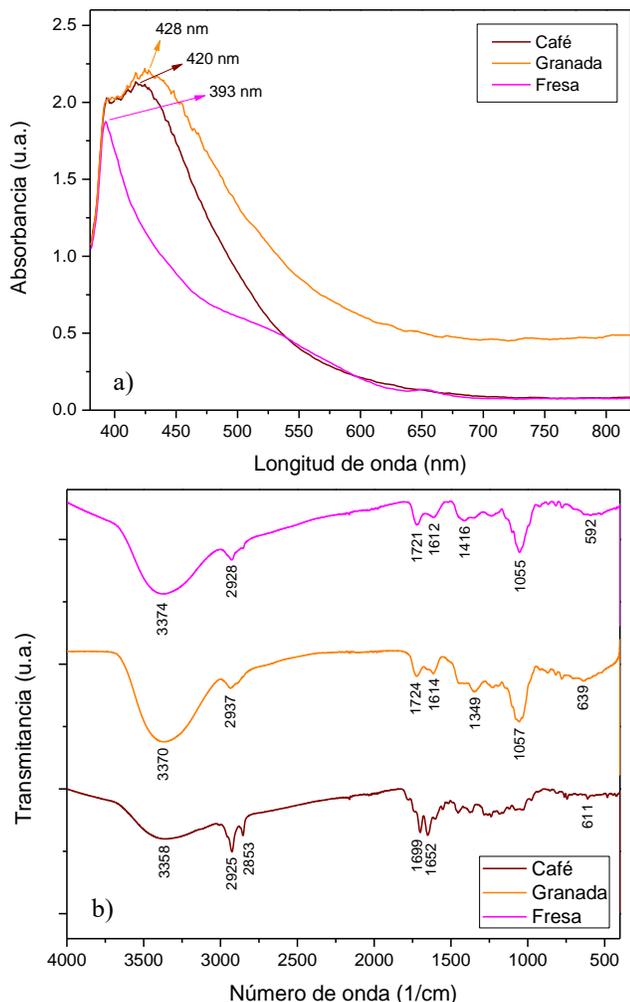


Fig. 2 a) Espectro de absorción UV-Vis y b) Espectro FTIR de los extractos de café, granada y fresa.

En la Fig. 3a se observa los patrones de difracción de rayos X de dióxido de titanio. Según los resultados, las posiciones de los picos de difracción principales se encuentran en 25° , 38° , 48° , 54° , 55° y 63° con los índices (101), (004), (200), (105), (211) y (204) respectivamente, con planos cristalinos del TiO_2 centrado en el cuerpo tetragonal. Además, los patrones XRD revelaron la fase anatasa mediante los picos ubicados en 25° , 38° , 48° y 55° . Se confirmó que el tratamiento térmico a 300°C permitió una buena cristalización del material. Por otro lado, los resultados de DLS que se muestran en la Fig. 3b muestran la distribución de tamaño de las partículas de TiO_2 usadas para preparar la pasta, el tamaño promedio de las partículas fue de aproximadamente 236 nm.

La Fig. 4 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de las películas de TiO_2 después del tratamiento

térmico en hot-plate a 300°C por 30 minutos. Los resultados revelaron que los fotoánodos recubiertos con las pastas preparadas tenían una morfología homogénea sin aglomeración y con la mayoría de las partículas esféricas. Los resultados confirmaron que la capa de pasta de TiO_2 obtenida tiene una estructura similar a una esponja, lo cual resulta ventajoso para lograr una DSSC de alta eficiencia [46]. La porosidad observada puede deberse a la adición de ácido acético, ya que el ácido acético se puede adsorber en la superficie de TiO_2 y evita que las partículas se agreguen [47]. Además, la Fig. 4 muestra también el análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS), confirmando la presencia de Titanio (Ti) y Oxígeno (O).

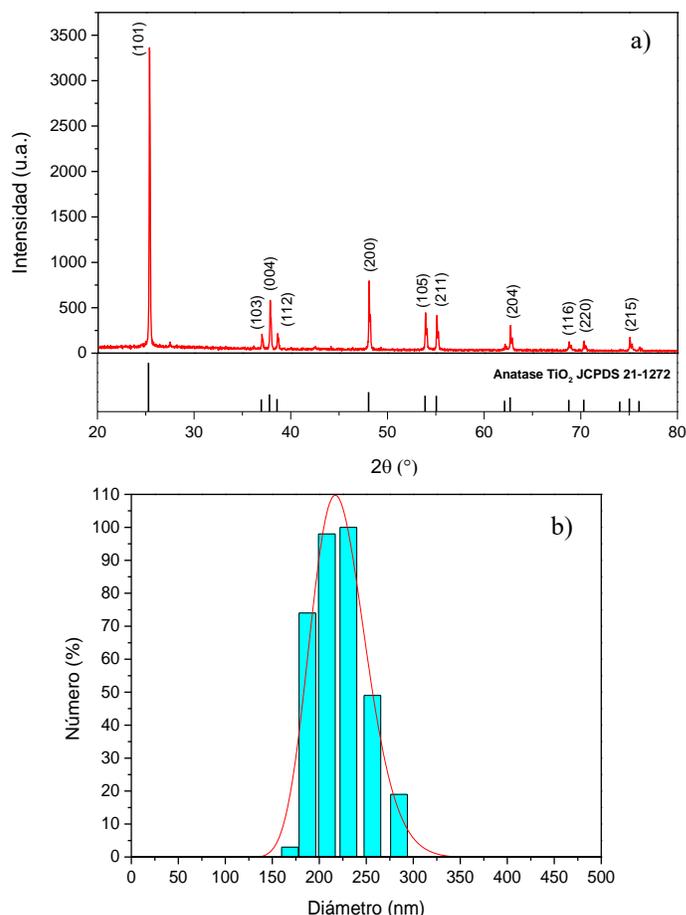


Fig. 3 a) Patrones de Difracción de Rayos X y b) Dynamic Light Scattering de partículas de TiO_2 .

Se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD) para identificar la estructura cristalina de las partículas de carbono obtenidas a partir de la combustión de la vela. La Fig. 5 muestra los patrones de estas partículas en la que se observa dos picos de difracción en 26° y 44° que corresponden a una red de grafito hexagonal de nanopartículas de carbono de pared múltiple. El pico 26° es un pico ancho con alta intensidad y que está indexado como plano (002), mientras que el pico de baja intensidad en 44° está indexado como

plano (101), esto indica la existencia de cantidades de material amorfo junto a la presencia de nanomateriales de carbono de baja calidad [48]. La morfología de las partículas de carbono también fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido. Se observa la morfología de una superficie porosa de partículas de carbono unidas en una forma de red, identificando granos de partículas casi esféricas.

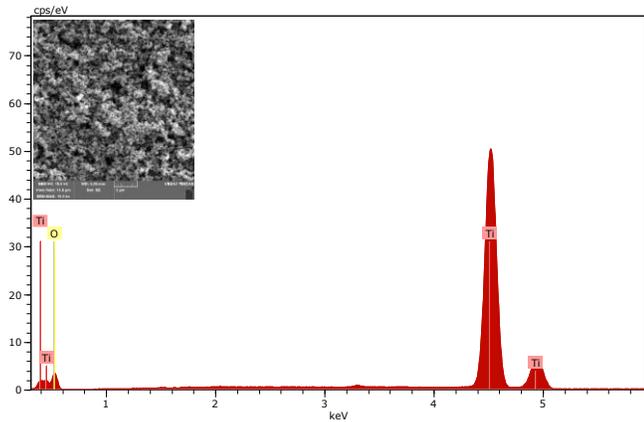


Fig. 4 Espectro EDS y Morfología de la superficie por SEM de una película de TiO_2 preparada después de un tratamiento térmico a 300°C durante 30 min.

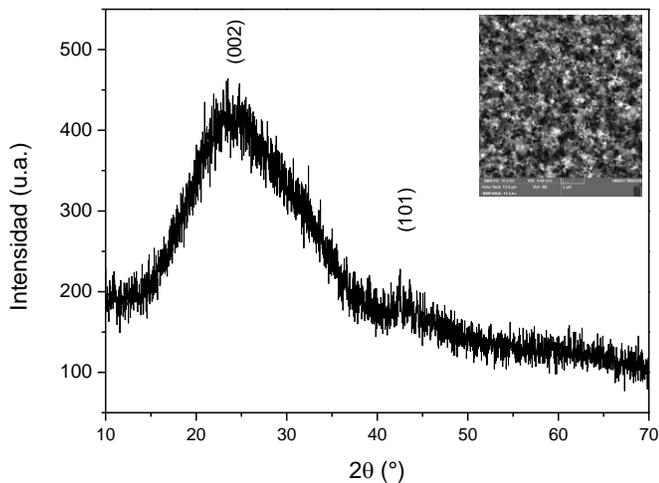


Fig. 5 Patrones de Difracción de Rayos X y Morfología de superficie por SEM de partículas de carbono del contraelectrodo preparadas mediante combustión de una vela.

Los resultados del rendimiento fotovoltaico son presentados en términos de densidad de corriente, voltaje, potencia, FF y eficiencia. La Fig. 6 muestra las características de densidad de corriente y potencia para una intensidad de luz de 33 mW/cm^2 . Comparativamente, las DSSCs sensibilizadas con extracto de café y fresa mostraron un mejor comportamiento, lo que se vería reflejado en su FF. Las celdas sensibilizadas con extracto de granada presentan una curva de densidad de corriente en una forma “no rectangular” lo que indicaría un FF bajo, posiblemente debido a pérdidas internas por resistencias en las celdas o recombinación de electrones

[26]. La Tabla 1 muestra los valores de densidad de corriente en cortocircuito, voltaje en circuito abierto y potencia máxima obtenidos para las celdas fabricadas. Las celdas sensibilizadas con extracto de café logran un J_{SC} de $6.30\ \mu\text{A/cm}^2$, un V_{OC} de 0.308 V y una P_{max} de $2.78\ \mu\text{W}$. Las sensibilizadas con extracto de fresa, J_{SC} de $2.69\ \mu\text{A/cm}^2$, un V_{OC} de 0.325 V y una P_{max} de $1.56\ \mu\text{W}$. Mientras que las sensibilizadas con extracto de granada presentan un J_{SC} de $9.49\ \mu\text{A/cm}^2$, V_{OC} de 0.278 V y una P_{max} de $2.30\ \mu\text{W}$.

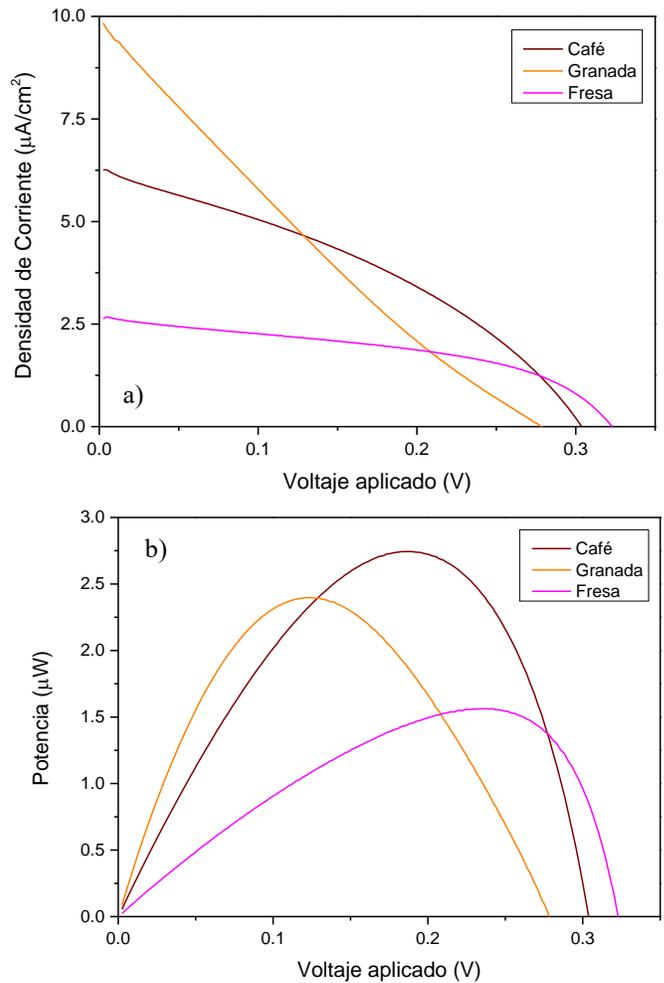


Fig. 6 Curvas a) I-V y b) P-V para DSSCs sensibilizadas con extractos de café, granada y fresa.

Los resultados del cálculo del FF y la eficiencia de las DSSCs como una función de la intensidad de luz se muestran en la Fig. 7. El FF es un valor que nos indica con que eficiencia la luz captada por la celda solar es convertida en energía eléctrica útil [49]. Se observó que, para las celdas sensibilizadas con extractos de café y fresa, el FF se activó en niveles bajos de intensidad, alcanzando una saturación alrededor de los 20 mW/cm^2 . Lo que sugiere que se está proporcionando una buena movilidad de huecos y electrones

entre el fotoánodo y el contraelectrodo, los pigmentos en estas celdas, podrían estar regenerándose más eficientemente, por lo que habría menos recombinación de cargas [50]. Esto evidencia que las celdas solares podrían funcionar de manera efectiva en condiciones de baja luz solar. Con respecto a la eficiencia, se observa una disminución rápida de esta en las celdas sensibilizadas con extracto de granada. La mayor intensidad de luz acelera la generación de electrones y huecos y ante una baja movilidad de estos se podría generar una “obstrucción” en la estructura del semiconductor, dificultando el paso hacia los electrodos, aumentando así la recombinación y degradación del pigmento. Los electrones se recombinan con los huecos creados en las moléculas de pigmento presentes en el TiO₂ o con los átomos del electrolito ionizado en lugar de ser recolectados en el electrodo, reduciendo la eficiencia de la celda [51].

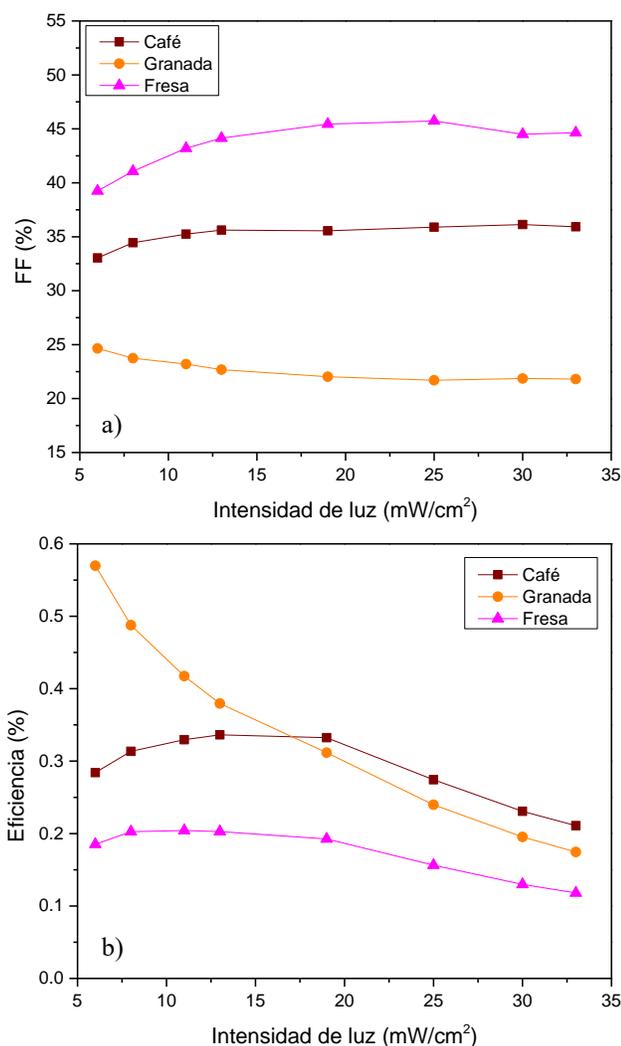


Fig. 7 Curvas de a) FF vs Intensidad de luz y b) Eficiencia vs Intensidad de luz para DSSCs sensibilizadas con extractos de café, granada y fresa.

Así, como puede verse en la Tabla 1, bajo radiación de luz LED blanca con una intensidad de 33 mW/cm² la eficiencia más alta de los DSSCs es de 0.21% medida en las celdas sensibilizadas con extracto de café, con un FF de 35.9%, seguido de las celdas sensibilizadas con extracto de granada con una eficiencia de 0.17% y un FF de 21.8%. Finalmente, la eficiencia de las celdas sensibilizadas con extracto de fresa fue de 0.12% y un FF de 44.6%. Por los resultados presentados, se observa que las celdas solares preparadas con extracto de café y granada muestran una densidad de corriente de cortocircuito y una eficiencia más alta en comparación con las sensibilizadas con extracto de fresa. Esto se debe, posiblemente, a un rango más amplio y mayor de absorción de luz de los extractos, acorde a lo mostrado en los espectros de absorción UV-vis. Por otro lado, las celdas sensibilizadas con extracto de fresa tienen una eficiencia más baja, debido posiblemente a una menor absorción de luz o inyección de electrones. Sin embargo, su FF más alto sugiere que maneja mejor las cargas generadas, posiblemente debido a una menor recombinación [38].

TABLA I
PARAMETROS FOTOVOLTAICOS DE LAS DSSCs IRRADIADAS CON LUZ LED CÁLIDA DE 33 MW/CM²

Pigmento	P _{max} (μW)	V _{OC} (V)	J _{SC} (μA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Extracto de café	2.78	0.308	6.30	35.9	0.21
Extracto de granada	2.30	0.278	9.49	21.8	0.17
Extracto de fresa	1.56	0.325	2.69	44.6	0.12

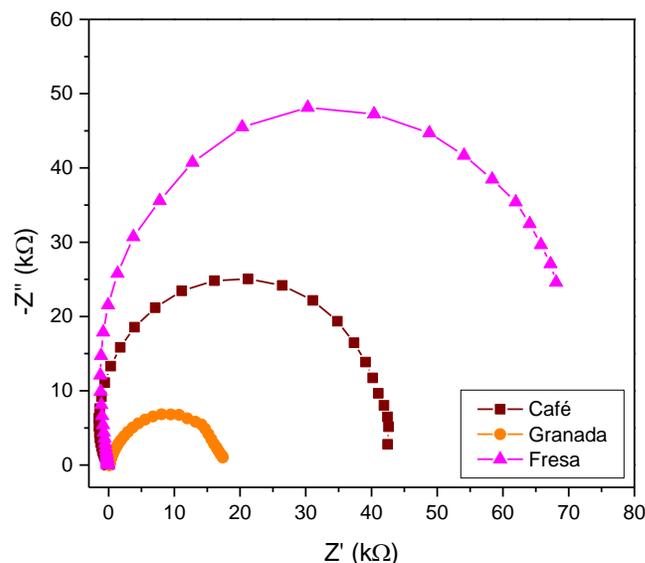


Fig. 8 Diagrama Nyquist de las DSSCs sensibilizadas con extractos de café, granada y fresa.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es un método efectivo para analizar el proceso de transporte/transferencia de electrones entre las interfaces en una DSSC. El diagrama de Nyquist se utiliza para medir la resistencia total que enfrentan las cargas

(electrones e iones) al moverse dentro de una DSSC. Puede encontrarse tres semicírculos, los cuales ocurren a 1) frecuencia alta, asociada a la resistencia de transferencia de carga en el contraelectrodo y el electrolito y a la resistencia óhmica; 2) frecuencia intermedia, asociada a la resistencia de transferencia de carga dentro de las películas del TiO₂ y los procesos de recombinación de carga en la interfase semiconductor/pigmento/electrolito; y 3) frecuencia baja, asociada a la impedancia de difusión de iones en el electrolito [12,52,53].

La Fig. 8 muestra los diagramas de Nyquist para las DSSCs fabricadas, se observan semicírculos que ocurren en la región de frecuencia media. El semicírculo más grande corresponde a las celdas sensibilizadas con extracto de fresa, seguido por las que usaron extracto de café y finalmente las de granada. La mayor resistencia a la transferencia de carga en la DSSC con pigmento de fresa indica una dificultad en el transporte de electrones hacia el electrolito desde el TiO₂. Sin embargo, esto sugiere que la tasa de recombinación de carga es baja, haciendo que los electrones tengan una vida útil más larga en el TiO₂ antes de recombinarse en el electrolito, es decir, los electrones no se transfieren rápidamente al electrolito, por lo que es menos probable el proceso de recombinación. Esto explicaría el por qué estas celdas poseen un FF mayor en comparación a las sensibilizadas con café y granada [50,52].

Los resultados presentados van acordes a lo encontrado en otras investigaciones; sin embargo, es necesaria una mayor optimización de la concentración del pigmento, el material del fotoánodo y el contraelectrodo para mejorar la eficiencia y la estabilidad de las DSSC [54,55]. Si bien los pigmentos de las frutas usadas en el presente estudio son una opción viable, la con-sensibilización con pigmentos de otros frutos, hojas y/o raíces podrían mejorar el rango de absorción y aumentar la eficiencia de las DSSCs [19, 25].

IV. CONCLUSIONES

Se usó extracto de café, granada y fresa como pigmentos y se comprobó su potencial como sensibilizadores en DSSCs. Los pigmentos fueron caracterizados mediante las técnicas de espectrofotometría FTIR y UV-Vis, obteniendo espectros característicos de las antocianinas en diferentes intervalos de longitud de onda, siendo más amplio el del extracto del café. Se comprobó la cristalinidad y pureza del TiO₂ en fase anatase y de las partículas de carbono obtenidas por la combustión de una vela. Las DSSCs fabricadas fueron evaluadas expuestas a luz LED blanca de 33 mW/cm², obteniendo un FF de 44.6% para las sensibilizadas con extracto de fresa y una eficiencia de 0.21% para las sensibilizadas con café. Los resultados de EIS confirman el alto valor de FF de las celdas sensibilizadas con extracto de fresa debido a una baja recombinación de carga.

En este trabajo se resalta el uso de materiales ecológicos y rentables; sin embargo, se necesitan mejoras adicionales para

igualar el rendimiento de los colorantes sintéticos. Es importante mencionar que se está trabajando en la optimización de algunos procesos como el de extracción y el de impregnación de los pigmentos para verificar la influencia de la concentración y la degradación de los mismos en la eficiencia y estabilidad de las celdas.

REFERENCIAS

- [1] Dhorkule, M., Lamrood, P., Ralegankar, S., Patole, S. P., Wagh, S. S., & Pathan, H. M., "Unveiling the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells: A Journey from Synthetic to Natural Dyes". *ES Food & Agroforestry*, 16, 1086, 2024.
- [2] Ikpesu, J. E., Iyuke, S. E., Daramola, M., & Okewale, A. O., "Synthesis of improved dye-sensitized solar cell for renewable energy power generation". *Solar Energy*, 206, 918-934, 2020.
- [3] Suri, S., Yahaya, N. A., & Hamzah, K., "Study on the extraction process and optical properties of mangosteen pericarp for Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) application". *Journal of Mechanical Engineering*, (5), 251-260, 2018.
- [4] Iqbal, M. Z., Ali, S. R., & Khan, S., "Progress in dye sensitized solar cell by incorporating natural photosensitizers". *Solar Energy*, 181, 490-509, 2019.
- [5] Sahu, O. P., & Yimer, S., "Dye-Sensitized Solar Cells by Fruits". *International Journal of Green Energy*, 12(4), 409-416, 2015.
- [6] Luzardo-Ocampo, I., Ramírez-Jiménez, A. K., Yañez, J., Mojica, L., & Luna-Vital, D. A., "Technological applications of natural colorants in food systems: A review". *Foods*, 10(3), 634, 2021.
- [7] Magalhães, D., Gonçalves, R., Rodrigues, C. V., Rocha, H. R., Pintado, M., & Coelho, M. C., "Natural pigments recovery from food by-products: Health benefits towards the food industry". *Foods*, 13(14), 2276, 2024.
- [8] Mulyaningsih, R. D., Pratiwi, R., & Hasanah, A. N., "An update on the use of natural pigments and pigment nanoparticle adducts for metal detection based on colour response". *Biosensors*, 13(5), 554, 2023.
- [9] De Mejia, E. G., Zhang, Q., Penta, K., Eroglu, A., & Lila, M. A., "The colors of health: Chemistry, bioactivity, and market demand for colorful foods and natural food sources of colorants". *Annual review of food science and technology*, 11(1), 145-182, 2020.
- [10] Barragán, R. C., Strojnik, M., Rodríguez-Rivas, A., Torales, G. G., & González, F. J., "Optical spectral characterization of leaves for Quercus Resinosa and Magnolia species in two senescent states". *In Infrared Remote Sensing and Instrumentation XXVI*, 10765, 234-242, 2018.
- [11] Cari, C., Khairuddin, K., Septiawan, T. Y., Suciatioko, P. M., Kurniawan, D., & Supriyanto, A., "The preparation of natural dye for dye-sensitized solar cell (DSSC)". *In AIP Conference Proceedings*, 2014(1), 2018.
- [12] Shah, S., Buraidah, M. H., Teo, L. P., Careem, M. A., & Arof, A. K., "Dye-sensitized solar cells with sequentially deposited anthocyanin and chlorophyll dye as sensitizers". *Optical and Quantum Electronics*, 48, 1-8, 2016.
- [13] Prabavathy, N., Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Velauthapillai, D., Prasanna, S., & Muthukumarasamy, N., "Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review". *International Journal of Energy Research*, 41(10), 1372-1396, 2017.
- [14] Singh, P. K., & Shukla, V. K., "Widening spectral range of absorption using natural dyes: Applications in dye sensitized solar cell". *Materials Today: Proceedings*, 49, 3235-3238, 2022.
- [15] Devi, M., Saini, R. K., & Shrivastava, S., "Photovoltaic analysis of fabricated dsscs based on natural colorants". *Rasayan Journal of Chemistry*, 14(2), 2021.
- [16] Hao, S., Wu, J., Huang, Y., & Lin, J., "Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell". *Solar energy*, 80(2), 209-214, 2006.
- [17] Shukor, N. I. A., Chan, K. Y., Thien, G. S. H., Yeoh, M. E., Low, P. L., Devaraj, N. K., ... & Yap, B. K., "A green approach to natural dyes in dye-sensitized solar cells". *Sensors*, 23(20), 8412, 2023.
- [18] Hasby, N., Pamungkas, G., & Akbar, S. A., "Dye-sensitized solar cells properties from natural dye as light-reaping materials extracted from

- Gayo arabica coffee husks". *Rasayan Journal of chemistry*, 13(1), 38-43, 2020.
- [19]Syafinar, R., Gomesh, N., Irwanto, M., Fareq, M., & Irwan, Y. M., "Potential of purple cabbage, coffee, blueberry and turmeric as nature based dyes for dye sensitized solar cell (DSSC)". *Energy Procedia*, 79, 799-807, 2015.
- [20]Bartolome, G. J. C., de Mesa, J. P. S., Adoña, J. A. C., & Al Eugene, L. T., "Performance of dye-sensitized solar cells with natural dye from local tropical plants". *Mindanao Journal of Science and Technology*, 18(1), 2020.
- [21]Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., & Ma, T., "Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219(2-3), 188-194, 2011.
- [22]Anusha, S., Kavya, K., & Sandeepa, K., "Photoconductivity of dye sensitized solar cells (DSSC)'s made using coffee arabica powder and pulp waste as sensitizer with sunscreen cream as semiconductor source". *International Research Journal of Engineering and Technology*, 9(8), 1636-1639, 2022.
- [23]Jafari, F., Behjat, A., Khoshroo, A. R., & Ghoshani, M., "A dye-sensitized solar cell based on natural photosensitizers and a PEDOT: PSS/TiO₂ film as a counter electrode". *The European Physical Journal Applied Physics*, 69(2), 20502, 2015.
- [24]Hameed, S., Kazmi, S. A., Ahmad, N., & Khan, W., "Effect of different dyes on TiO₂ based dye sensitized solar cell". In *2015 Annual IEEE India Conference (INDICON)*, 2015, 1-6, 2015.
- [25]Shah, W., Faraz, S. M., Arshad, S., Haider, S. S., & Sayyad, M. H., "Co-sensitized DSSC with natural dyes extracted from beetroot, pomegranate and cranberry". *Engineering Proceedings*, 32(1), 13, 2023.
- [26]Mohamad, I. S., Norizan, M. N., Mahmed, N., Jamalullail, N., Halin, D. S. C., Salleh, M. A. A. M., ... & Vizureanu, P., "Enhancement of Power Conversion Efficiency with Zinc Oxide as Photoanode and Cyanococcus, Punica Granatum L., and Vitis Vinifera as Natural Fruit Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells". *Coatings*, 12(11), 1781, 2022.
- [27]Singh, L. K., Karlo, T., & Pandey, A., "Pomegranate dye as a green energy material". In *2012 1st International Conference on Power and Energy in NERIST (ICPEN)*, 2012, 1-5, 2012.
- [28]Bazargan, M. H., Byranvand, M. M., Kharat, A. N., & Fatholahi, L., "Natural pomegranate juice as photosensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC)". *Optoelectronics And Advanced Material-Rapid Communication*, 5(4), 360-362, 2011.
- [29]Ghann, W., Kang, H., Sheikh, T., Yadav, S., Chavez-Gil, T., Nesbitt, F., & Uddin, J., "Fabrication, optimization and characterization of natural dye sensitized solar cell". *Scientific reports*, 7(1), 41470, 2017.
- [30]Etula, J., "Comparison of three Finnish berries as sensitizers in a dye-sensitized solar cell". *Eur. J. Young Sci. Eng.*, 1, 5-23, 2012.
- [31]Alotaibi, M. A., Alharthi, A. I., Qahtan, T. F., Alotibi, S., Alansi, A. M., & Bakht, M. A., "Photocatalytic Synthesis of Coumarin Derivatives Using Visible-Light-Responsive Strawberry Dye-Sensitized Titanium Dioxide Nanoparticles". *Nanomaterials*, 13(23), 3001, 2023.
- [32]Bordignon Jr, C. L., Francescato, V., Nienow, A. A., Calvete, E., & Reginatto, F. H., "Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango". *Food Science and Technology*, 29, 183-188, 2009.
- [33]Vinutha, K. V., Kb, N. K., Tejas, M. K., Kumar, J., Kumar, S., & Mahesh, H. M., "Natural dye sensitized solar cells using anthocyanin pigment of strawberry as sensitizers". *Imp. J. Interdiscip. Res.*, 2(10), 1011, 2016.
- [34]Teoli, F., Lucio, S., Nota, P., Frattarelli, A., Matteocci, F., Di Carlo, A., ... & Forni, C., "Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 316, 24-30, 2016.
- [35]Sahu, K., Dhonde, M., Purohit, K., & Murty, V. V. S., "Efficiency of solar cells employing natural dyes with plasmonic nanoparticle based photo anode". *Journal of Photonic Materials and Technology*, 3(1), 1-5, 2017.
- [36]Nisha, M. H., Tamileaswari, R., & Jesurani, S., "Analysis of anti-bacterial activity of silver nanoparticles from pomegranate (*Punica granatum*) seed and peel extracts". *Int J Eng Res Technol*, 4(4), 1044-1048, 2015.
- [37]Babakr, D. A., Bayiz, H. H., Qadr, H. M., & Muhammad, F. F., "Investigation of Photo-Absorption and Current-Voltage Properties of Liquid Extracts from Fruits for Organic Solar Cells Application". *Journal of Technology Innovations in Renewable Energy*, 5(1), 11-17, 2016.
- [38]Senthil, T. S., Muthukumarasamy, N., & Kang, M., "ZnO nanorods based dye sensitized solar cells sensitized using natural dyes extracted from beetroot, rose and strawberry". *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(4), 1050-1056, 2014.
- [39]Thein, N. K. K., Htet, A., & Aye, T. T., "Optical Properties of Natural Dye from Strawberry Fruits as Photosensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells Application". *University of Mandalay, Research Journal*, 11, 2020.
- [40]Amogne, N. Y., Ayele, D. W., & Tsigie, Y. A., "Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell". *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 9, 1-16, 2020.
- [41]Maylinda, E. V., Rinadi, A., Putri, E. A., Fadillah, G., & Wayuningsih, S., "Color stability of anthocyanins copigmentation from rice (*Oryza sativa* L.) bran by spectrophotometry UV-Vis". In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 578(1), 012001, 2019.
- [42]Rosana, N. M., Amarnath, D. J., Anandan, S., & Saritha, G., "Environmental friendly photosensitizing materials for harvesting solar energy". *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 2053-2059, 2015.
- [43]Chang, H., Kao, M. J., Chen, T. L., Chen, C. H., Cho, K. C., & Lai, X. R., "Characterization of natural dye extracted from wormwood and purple cabbage for dye-sensitized solar cells". *International Journal of Photoenergy*, 2013(1), 159502, 2013.
- [44]Golshan, M., Osfour, S., Azin, R., Jalali, T., & Moheimani, N. R., "Co-sensitization of natural and low-cost dyes for efficient panchromatic light-harvesting using dye-sensitized solar cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 417, 113345, 2021.
- [45]Day, J., Senthilarasu, S., & Mallick, T. K., "Improving spectral modification for applications in solar cells: A review". *Renewable Energy*, 132, 186-205, 2019.
- [46]Karthick, S. N.; Hemalatha, K. V.; Justin Raj, C.; Subramania, A.; Kim, H. J. "Preparation of TiO₂ Paste Using Poly (Vinylpyrrolidone) for Dye Sensitized Solar Cells". *Thin Solid Films*, 520(23), 7018-7021, 2012.
- [47]Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. "Fabrication of Screen-Printing Pastes from TiO₂ Powders for Dye-Sensitized Solar Cells". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7), 603-612, 2007.
- [48]Hossain, M. A.; Islam, S. "Preparation of Carbon Nanoparticles from Candle and Their Characterization by Advanced Spectroscopic Methods". *Dhaka University Journal of Science*, 212-217, 2022.
- [49]Calogero, G., Bartolotta, A., Di Marco, G., Di Carlo, A., & Bonaccorso, F., "Vegetable-based dye-sensitized solar cells". *Chemical Society Reviews*, 44(10), 3244-3294, 2015.
- [50]Garland, J. E., Crain, D. J., & Roy, D., "Utilization of electrochemical impedance spectroscopy for experimental characterization of the diode features of charge recombination in a dye sensitized solar cell". *Electrochimica Acta*, 148, 62-72, 2014.
- [51]Fabregat-Santiago, F., Barea, E. M., Bisquert, J., Mor, G. K., Shankar, K., & Grimes, C. A., "High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping". *Journal of the American Chemical Society*, 130(34), 11312-11316, 2008.
- [52]Yong, V., Ho, S. T., & Chang, R. P., "Modeling and simulation for dye-sensitized solar cells". *Applied Physics Letters*, 92(14), 2008.
- [53]Sarker, S., Seo, H. W., Seo, D. W., & Kim, D. M., "Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with different electrode geometry". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 56-60, 2017.
- [54]Bazargan, M. H., "Performance of nano structured dye-sensitized solar cell utilizing natural sensitizer operated with platinum and carbon coated counter electrodes". *Journal of Nanomaterials And Biostructures*, 4, 723-727, 2009.
- [55]Rajoriya, V., Mahavar, C., Soni, V., & Genwa, K., "Use of Acai Berry Photosensitizer Conjugated with KCl in Different Solvents for Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell". *Asian Journal of Chemistry*, 35(4), 877-881, 2023.