

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Escuela de Posgrado

**MAESTRÍA EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN GESTIÓN
AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENIBLE**

**ESTUDIO DE LA DIATOMITA DE JALAROPAMPA -
TACNA Y SU APLICACIÓN EN CELDAS
SOLARES**

TESIS

PRESENTADA POR:

ELISBAN JUANI SACARI SACARI

Para optar el Grado Académico de:

**MAESTRO EN CIENCIAS (*MAGISTER SCIENTIAE*) CON MENCIÓN EN
GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENIBLE**

TACNA – PERÚ


2023

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENIBLE

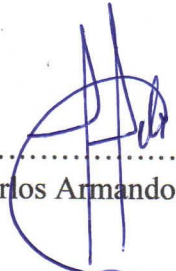
**ESTUDIO DE LA DIATOMITA DE JALAROPAMPA -
TACNA Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES**

Tesis sustentada y aprobada el 15 de febrero del 2023; estando el jurado calificador integrado por:

PRESIDENTE :


.....
Dr. Edilberto Pablo Mamani López

SECRETARIO :


.....
MS.c. Carlos Armando Polo Bravo

MIEMBRO :


.....
Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila

ASESOR :


.....
Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Alberto Bacilio Quispe Cohaila, en mi condición de asesor acreditado por la Resolución de Posgrado N°9570-2020-ESPG/UNJBG de la tesis de maestría titulado: "ESTUDIO DE LA DIATOMITA DE JALAROPAMPA – TACNA Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES", Presentado por el licenciado Elisban Juani Sacari Sacari para optar el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (MAGISTER SCIENTIAE) CON MENCIÓN EN GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENIBLE.

Habiendo cumplido con lo establecido en el reglamento de originalidad y de similitud de trabajos de investigación y producción intelectual, considerando que según la revisión, evaluación y análisis realizado a través del software de similitud textual TURNITIN, cuenta con el nivel de similitud permitido cuyo porcentaje es 10%, por lo que CERTIFICO LA SIMILARIDAD de la tesis está de acuerdo al nivel PERMITIDO, para continuar con los trámites correspondientes y para su publicación en el repositorio Institucional.

Se emite el presente certificado con fines de continuar con los trámites respectivos para la obtención de su grado.

Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila
DNI: 00419682



DEDICATORIA

A mi amada esposa Gabriela por alentarme a seguir creciendo profesionalmente y a culminar la presente tesis.

A mis hijos Mariam y Alejandro por el ser el motor para culminar esta investigación...

Gracias.

AGRADECIMIENTO

A Dios por guiar siempre mis pasos

A mi familia por ser mi soporte e impulso para salir adelante

A mi co-asesor el Dr. Edgar Mosquera Vargas, por su apoyo en el desarrollo experimental de la presente investigación.

A todos los que contribuyeron de alguna manera en el desarrollo de la presente tesis.

CONTENIDO

	Pág.
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
CONTENIDO	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	4
1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	4
1.2.1 Problema principal	4
1.2.2 Problemas secundarios.....	5
1.3 Justificación e importancia.....	5
1.3.1 Justificación ambiental	5
1.3.2 Justificación económica.....	5
1.3.3 Justificación social.....	5
1.4 ALCANCES Y LIMITACIONES	6
1.4.1 Alcances.....	6
1.4.2 Limitaciones.....	6
1.5 OBJETIVOS	6
1.5.1 Objetivo general.....	6
1.5.2 Objetivos específicos	6
1.6 HIPÓTESIS.....	6
1.6.2 Hipótesis general	6
1.6.3 Hipótesis específica	7
1.7 VARIABLES	7
1.7.1 Identificación de variables.....	7
1.7.1.1 Variable independiente	7
1.7.1.2 Variable dependiente	7

1.7.2	Definición operacional de las variables.....	8
CAPÍTULO II.....		9
MARCO TEÓRICO		9
2.1	ANTECEDENTES DEL ESTUDIO.....	9
2.2	BASES TEÓRICAS.....	10
2.2.1	Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSCs)	10
	A) Sustrato.....	11
	B) Fotoelectrodo.....	11
	C) Colorante	13
	D) Electrolito.....	14
	E) Contraelectrodo.....	14
2.2.2.	Diatomita	14
2.2.3.	DSSCs a base de Diatomita	16
2.3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	17
2.3.1.	Fluorescencia de Rayos X.....	17
2.3.2.	Difracción de Rayos X.....	19
2.3.3.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	20
2.3.4.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	21
2.3.5.	Análisis de área superficial por fisisorción de Nitrógeno (BET).....	21
2.3.6.	Espectroscopia UV-visible	22
2.3.7.	Microscopia Electrónica de Transmisión	23
2.3.1.	Análisis de celdas solares mediante curvas I-V	23
CAPÍTULO III.....		25
METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN		25
3.1.	CARACTERIZACIÓN DEL DISEÑO DE INVESTIGACIÓN	25
3.1.1.	Determinar y mejorar las propiedades fisicoquímicas de la diatomita de Jalaropampa Tacna.....	25
3.1.2.	Síntesis de las nanopartículas de TiO ₂ puras e incorporadas en la diatomita mediante el método sol-gel	25
3.1.3.	Caracterización de las muestras.....	27
3.1.4.	Elaboración y evaluación de las celdas solares	28
CAPÍTULO IV		29
RESULTADOS		29

4.1. ETAPA I, OBTENCIÓN, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA DIATOMITA	29
4.1.1. Obtención de la diatomita	29
4.1.2. Purificación de la diatomita	30
4.2. ETAPA II. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	33
4.2.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	33
4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	35
4.2.3. ESPECTROSCOPIA UV VISIBLE	37
4.2.4. ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL.....	38
4.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	40
4.3. ETAPA III, EVALUACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES.....	41
CAPÍTULO V.....	43
DISCUSIÓN	43
CONCLUSIONES	45
RECOMENDACIONES.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	
Esquema del principio de operación de una celda solar sensibilizada por colorante	10
Figura 2.	
Sustrato empleado para la elaboración de la celda solar.	11
Figura 3.	
Colorantes Ruthenizer 535.....	13
Figura 4.	
Imágenes SEM de diversos tipos de diatomita. Escala de la barra 10 μ m (86).....	15
Figura 5.	
Representación esquemática de una DSSC a base de Diatomita.....	17
Figura 6.	
Representación esquemática de la emisión de fotones en XRF (102).....	18
Figura 7.	
La condición para la reflexión: la ley de Bragg (106).	19
Figura 8.	
Curva I-V característica de una celda solar	23
Figura 9.	
Diagrama esquemático de la síntesis de nanopartículas de TiO ₂	26
Figura 10.	
Diagrama esquemático de la síntesis de nanocompuestos de Diatomita/TiO ₂	26
Figura 11.	
a) Ubicación geográfica de la localidad de Jalaropampa y b) Afloramiento de tierras diatomeas.	29
Figura 12.	
Patrones de difracción de la diatomita natural (ND) y la diatomita tratada (TD).....	31
Figura 13.	
Isoterma de adsorción y desorción de la diatomita natural (ND) y la diatomita tratada (TD).	32

Figura 14.	
Distribución de tamaño de poro de la diatomita natural (ND) y la diatomita tratada (TD).	33
Figura 15.	
Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido del TiO ₂ preparado sin calcinar.	34
Figura 16.	
Difractogramas de las muestras sintetizadas con distinto porcentaje de TiO ₂	36
Figura 17.	
Espectro UV-visible del TiO ₂ puro y los nanocompuestos.	38
Figura 18.	
Isotermas de adsorción y desorción del TiO ₂ puro y los nanocompuestos sintetizados.	39
Figura 19.	
Microfotografías de Microscopía electrónica de transmisión A) TiO ₂ puro, B) TD10, C) TD25 y D) TD50.	40
Figura 20.	
Curva J-V de las celdas solares desarrolladas a base de Diatomita/TiO ₂ .	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Operacionalización de variables	8
Tabla 2. Rendimiento de DSSCs con distintos óxidos semiconductores	12
Tabla 3. Análisis químico yacimiento de Diatomita natural de Jalaropampa Tacna (48)	16
Tabla 4. Resultados de Fluorescencia de rayos X.	30
Tabla 5. Parámetros estructurales del nanocompuesto Diatomita/TiO ₂	37
Tabla 6. Área superficial específica de las muestras sintetizadas.	39
Tabla 7. Parámetros eléctricos de las celdas solares desarrolladas.	42

RESUMEN

En la presente investigación se ha estudiado las propiedades fisicoquímicas de la diatomita, su purificación, caracterización y aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorantes. Los resultados mostraron que la diatomita está compuesta principalmente por SiO₂ en fase cristobalita, cuarzo y feldespatos. El tratamiento ácido realizado a la diatomita natural reduce considerablemente los feldespatos, generando poros e incrementando el área superficial de 85 a 127m²/g. La incorporación de nanopartículas de TiO₂ sobre la diatomita mostró la reducción de área superficial de acuerdo con el incremento de TiO₂, mientras que el análisis de difracción de rayos X, indica que el tamaño de cristalito del TiO₂ incrementa a medida que la cantidad de TiO₂ aumenta. Las curvas J-V mostraron que la celda solar fabricada con 50 % TiO₂, mostró una eficiencia de ~12 % superior en comparación con la celda solar fabricada con el 100 % TiO₂.

La mejora en la eficiencia, hacen que la diatomita sea una adición viable a la tecnología DSSC actual.

Palabras clave: Diatomita, TiO₂, celda solar

ABSTRACT

In the present investigation, the physicochemical properties of diatomite, its purification, characterization, and application in solar cells sensitized by dyes have been studied. The results showed that the diatomite is mainly composed of SiO₂ in the cristobalite phase, quartz, and feldspars. The acid treatment carried out on the natural diatomite considerably reduces the feldspars, generating pores and increasing the surface area from 85 to 127 m²/g. The incorporation of TiO₂ nanoparticles on the diatomite showed the reduction of surface area according to the increase of TiO₂, while the X-ray diffraction analysis indicates that the TiO₂ crystallite size increases as the amount of TiO₂ increases. The J-V curves showed that the solar cell manufactured with 50% TiO₂ showed an efficiency that ~12% higher compared to the solar cell made with 100% TiO₂.

The improved efficiency makes diatomite a viable addition to current DSSC technology.

Keywords: Diatomite, TiO₂, solar cell

INTRODUCCIÓN

El consumo de energía eléctrica mundial en el 2021 se estimaba en 1000 TWh (*World Energy Outlook*, 2021), y según la Agencia Internacional de Energía (AIE), para el año 2040 se incrementará en un 37 % (Organization For Economic Cooperation And Development, 2014) dando como resultado mayores emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) hacia el medio ambiente, esto debido al uso de fuentes de energía convencionales (carbón, petróleo, entre otros) para la producción de electricidad.

Con el objetivo de disminuir los GEI, se han desarrollado diferentes tecnologías para la producción de electricidad a partir de fuentes de energías renovables, siendo las más importantes: la eólica, la fotovoltaica, geotérmica e hidráulica.

Los sistemas fotovoltaicos tienen un gran potencial y desde sus inicios se han desarrollado en torno al silicio (monocristalino y policristalino) (Glunz et al., 2012; Green, 1993; Konagai, 2011; Wolf et al., 2012), pero el costo de producción elevado ha motivado a muchos investigadores a buscar otros materiales (Arnulf Jäger-Waldau, 2012; Simon P. Philipps et al., 2012; U. Rau y H.W. Schock, 2012) que puedan ser aplicados para este fin.

Basados en esta idea se han desarrollado diferentes tipos de celdas solares, entre ellas, las más resaltantes son, las celdas solares a base de arseniuro de galio (GaAs) de unión simple (Bauhuis et al., 2009; Kayes et al., 2011; Yang et al., 2014) y mutijuntura (Chung et al., 1989; Takamoto et al., 2005), las celdas solares de películas delgadas a base de Teluro de Cadmio (CdTe) (Britt y Ferekides, 1993; Swanson et al., 2013); de silicio amorfo hidrogenado (aSi:H) (Crandall et al., 1979; Kim et al., 2014; Kuang et al., 2011); las celdas solares sensibilizadas por colorantes o DSSC por sus siglas en Inglés (Dye Sensitized Solar Cells) (Grätzel, 2003; Kohjiro Hara et al., 2003); las celdas solares a base de perovskitas organometálicas (M. Liu et al., 2013; Xiao et al., 2014); las celdas solares a base de puntos cuánticos (Etggar et al., 2012; Nozik, 2002); y las celdas solares orgánicas (Etxebarria et al., 2015; Paraecattil y Banerji, 2014).

Entre los distintos tipos de celdas, una de las más promisorias son las DSSCs, debido a su bajo costo y su proceso de manufactura más sencillo. Las DSSC son celdas

fotoelectroquímicas constituidas por un electrodo a base de un óxido semiconductor el cual por lo general es el dióxido de Titanio (TiO_2), recubierto por una monocapa de un compuesto orgánico (colorante) que actúa como sensibilizador, ya que es capaz de absorber un mayor rango de longitudes de onda del espectro solar. Estas celdas emplean un electrolito que contiene un par redox I^-/I_3^- en un solvente orgánico, que penetra toda la superficie interior del electrodo y contacta al fotoelectrodo (Grätzel, 2003; Halme et al., 2010; Nazeeruddin et al., 2011) con el contraelectrodo.

Desde el descubrimiento de las DSSCs, las investigaciones se han enfocado en incrementar la eficiencia de cada uno de sus componentes, empleando nanoestructuras (Q. Zhang et al., 2009), incrementando (D. Chen et al., 2009) o modificando (Lee et al., 2006) el área superficial, empleando compósitos (L. Zhang et al., 2014), para la elaboración del fotoelectrodo.

Actualmente, se han estudiado diversos tipos de colorantes, como los colorantes naturales (Narayan, 2011), colorantes organometálicos (C.-Y. Chen et al., 2006) y colorantes orgánicos libres de metales (Kohjiro Hara et al., 2003; Mishra et al., 2009). De igual manera, el electrolito (Biancardo et al., 2007; Kron et al., 2003; P. Wang et al., 2002) y el contraelectrodo (Hong et al., 2008; Huang et al., 2007).

Generalmente, las mejoras incrementan los costos de la elaboración de las DSSCs, motivo por el cual se busca reemplazar algunos de los componentes por otros de menor costo pero que a su vez tenga el mismo o mejor rendimiento.

Basados en la premisa de la búsqueda de nuevos materiales, el presente trabajo de investigación se enfocará en el estudio del efecto de la incorporación de nanopartículas de TiO_2 en la superficie de la diatomita, sobre sus propiedades ópticas, eléctricas y su comportamiento como fotoelectrodo de una DSSC, para responder las siguientes preguntas de investigación.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes, también conocidas como celdas de Grätzel (Grätzel, 2003), son un tipo de celda solar fotovoltaica que utiliza materiales orgánicos en lugar de silicio para convertir la energía solar en electricidad. Aunque estas celdas tienen algunas ventajas, como su flexibilidad y bajo costo, también presentan algunos problemas.

El principal problema de las celdas solares sensibilizadas por colorante es su baja eficiencia en comparación con las celdas solares fotovoltaicas tradicionales. Estas celdas pueden tener una eficiencia de hasta un 10 % en comparación con una eficiencia del 20 % o más en las celdas solares fotovoltaicas de silicio (Glunz et al., 2012).

Uno de los parámetros que juega un rol muy importante en este tipo de celdas es la porosidad del fotoelectrodo ya que influye considerablemente en la eficiencia de la celda solar, puesto que un fotoelectrodo altamente poroso permite una mayor superficie de contacto con el colorante y, por lo tanto, una mayor captación de la luz solar. Además, un fotoelectrodo altamente poroso también permite una mayor circulación de los electrones y, por lo tanto, una mejor transferencia de energía y en consecuencia una mejor eficiencia de la celda solar (Dhas et al., 2011; Zhu et al., 2006).

Actualmente, existen diversas maneras de mejorar la porosidad del fotoelectrodo en las DSSCs. Una de ellas es mediante el uso de materiales porosos, como el titanio, en la fabricación del fotoelectrodo. Otra manera es mediante el uso de procesos de fabricación especiales, como la electrodeposición química, ablación laser, entre otras, que permite una mayor porosidad del material, el problema de estas radica en que conllevan a un incremento considerable en la fabricación de los fotoelectrodos, lo que no lo hace rentable para una producción a escala (Narayan, 2011; Shakeel Ahmad et al., 2017; Wan et al., 2018).

Debido a esta problemática y con la finalidad de mejorar la eficiencia las DSSCs, se plantea el uso de un material natural como lo es la diatomita debido a sus propiedades físicas y químicas que la hacen adecuada para este uso. Primeramente, debido a que la

diatomita es un material altamente poroso (Flower, 2013), lo que permite que pueda ser empleado como soporte para nanopartículas de TiO_2 que pueden ser depositados sobre su superficie permitiendo obtener una mayor superficie de contacto con el colorante y una mayor captación de la luz solar. Además, la diatomita es un material inorgánico y químicamente estable, lo que la hace resistente a la degradación y a la corrosión (Alyosef et al., 2014; Flower, 2013).

Tacna cuenta con un yacimiento de diatomita en la localidad de Jalaropampa, distrito de Palca (Tejada Bedoya, 2019), pero no ha sido caracterizada completamente, por lo que se desconocen muchas de sus propiedades.

Basados en la premisa de la búsqueda de nuevos materiales para aplicaciones en fotoelectrodos de DSSCs, el presente trabajo de investigación se enfocará en el estudio del efecto de la incorporación de nanopartículas de TiO_2 en la superficie de la diatomita, sobre sus propiedades ópticas, eléctricas y su comportamiento como fotoelectrodo de una DSSC, para responder las siguientes preguntas de investigación.

¿Cuáles son las propiedades fisicoquímicas de la Diatomita de Jalaropampa y cómo esto podría beneficiar en las propiedades de las DSSCs?

¿Qué porcentaje de nanopartículas de TiO_2 es necesario para obtener el mejor desempeño de un DSSC?

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

¿Cuáles son las propiedades fisicoquímicas de la Diatomita de Jalaropampa y cómo esto podría beneficiar en las propiedades de las DSSCs?

¿Qué porcentaje de nanopartículas de TiO_2 es necesario para obtener el mejor desempeño de un DSSC?

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.2.1 Problema principal

¿Es factible mejorar la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorante empleando la diatomita como parte de los fotoelectrodos?

1.2.2 Problemas secundarios

1. ¿El método sol gel será el método apropiado para la disposición de nanopartículas de titanio sobre la superficie de la diatomita?
2. ¿Las nanopartículas de TiO_2 sobre la diatomita mejoran las propiedades ópticas?
3. ¿La eficiencia de las celdas solar a con fotoelectrodo a base de diatomita y TiO_2 aumenta?

1.3 Justificación e importancia

1.3.1 Justificación ambiental

Con la presente investigación se pretende desarrollar una celda solar a escala de laboratorio, de bajo costo y cuya eficiencia sea comparable o mejor a las estudiadas en la literatura.

Esto con la finalidad de contribuir en el estudio de materiales naturales como la diatomita en este tipo de dispositivos, lográndose reducir el uso de materiales e insumos químicos, así como de energía en el desarrollo de materiales porosos, lo que se traduce en disminución de contaminantes al aire y a efluentes líquidos, así como de ahorro energético y emisiones de CO_2 al ambiente.

1.3.2 Justificación económica

Actualmente existen diversas técnicas para el desarrollo de materiales porosos y mesoporosos para ser empleados en fotoelectrodos de DSSCs e incrementar su eficiencia, pero su fabricación implica un alto costo en la compra de reactivos y procesos de síntesis, por lo que, la presente propuesta tiene por finalidad emplear la diatomita como parte del fotoelectrodo debido a que presenta una elevada área superficial, gran porosidad, y fácil funcionalización lo cual puede ser de beneficio para la DSSC, además de ser un material de bajo costo.

1.3.3 Justificación social

Uno de los grandes retos de este ciclo es la diversificación de la matriz energética mundial, debido a que los combustibles fósiles no son renovables, por lo tanto, son limitados a largo plazo, es por ello que los investigadores a nivel mundial vienen investigando diversas maneras de aprovechar las fuentes renovables de energía, como lo

es la energía solar, desarrollando celdas solares de bajo costo y que sean eficientes en su conversión de energía solar a eléctrica, lo que conllevaría a un considerable ahorro para la sociedad.

1.4 ALCANCES Y LIMITACIONES

1.4.1 Alcances

- Mediante la presente investigación se plantea el uso de un material natural como lo es la diatomita, proveniente de la localidad de Jalaropampa - Tacna, para aplicaciones en celdas solares, a nivel de laboratorio. En el estudio se evaluará la influencia de la adición en distintas concentraciones de TiO_2 en las propiedades eléctricas de las celdas solares a base de fotoelectrodos de Diatomita/ TiO_2 , las cuales serán contrastadas con una celda solar base, la cual estará fabricada con nanopartículas de TiO_2 , todo ello con la finalidad de mejorar la eficiencia de la solar.

1.4.2 Limitaciones

- La principal limitación es la tecnología, ya que nuestra universidad no se cuenta con diversos equipos que se emplean para los análisis y la caracterización de los materiales para el desarrollo de la investigación, por lo cual, se recurrirá a laboratorios externos.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo general

Estudiar la actividad fotovoltaica de DSSCs con fotoelectrodos a base de nanopartículas incorporadas en diatomita de Jalaropampa Tacna.

1.5.2 Objetivos específicos

- Determinar las propiedades fisicoquímicas de la diatomita de Jalaropampa Tacna.
- Determinar el efecto de las proporciones entre nanopartículas y diatomita, en las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales y el comportamiento eléctrico de la DSSCs bajo condiciones estándar de radiación.

1.6 HIPÓTESIS

1.6.2 Hipótesis general

Las DSSCs con fotoelectrodos a base nanopartículas de TiO_2 incorporadas en diatomita de Jalaropampa presentarán elevada actividad fotovoltaica.

1.6.3 Hipótesis específica

- Las propiedades fisicoquímicas de la diatomita de Jalaropampa Tacna contribuirán en el desempeño de las DSSCs.
- La proporción de nanopartículas incorporadas en la diatomita determinará las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y eléctricas de la DSSC.

1.7 VARIABLES

1.7.1 Identificación de variables

1.7.1.1 Variable independiente

- Características físicas, químicas y mineralógicas de la diatomita de Jalaropampa, Tacna y la proporción de nanopartículas incorporadas.

1.7.1.2 Variable dependiente

- Eficiencia de la DSSC (η)

1.7.2 Definición operacional de las variables

Tabla. Operacionalización de variables

HIPÓTESIS ESPECÍFICA	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	TIPO DE VARIABLE	VARIABLE	INDICADOR	MÉTODO	PRUEBA ESTADÍSTICA
Las propiedades fisicoquímicas de la diatomita de Jararopampa contribuirán en el desempeño de las DSSCs.	Determinar las propiedades fisicoquímicas de la diatomita de Jalaropampa - Tacna	por su naturaleza	Morfológica (discreta)	Tipo de diatomita	SEM o TEM	Descriptiva
			Composición química (continua)	ppm	FRX	
			Área superficial (continua)	m ² /g	BET	
			Tamaño de poro (continua)	nm	BET	
			Fase cristalográfica (discreta)	% de fase	DRX	
La proporción de nanopartículas incorporadas en la diatomita determinara las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y eléctricas de las DSSCs	Determinar el efecto de las proporciones entre nanopartículas y diatomita en las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y el comportamiento eléctrico de las DSSCs bajo condiciones estándar de radiación	relacional	X= Proporción de nanopartículas de TiO ₂	% en peso	balanza	Correlación, para determinar la eficiencia en función de la proporción de nanopartículas de TiO ₂ incorporadas en la diatomita de Jalaropampa
			Y= eficiencia de las DSSCs	%	Curva I-V bajo condiciones estandar	

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES DEL ESTUDIO

La localidad de Jalaropampa – Tripartito, cuenta con un gran yacimiento de Diatomita, de aproximadamente once millones de toneladas métricas, la misma que se encuentra ubicada en un lugar estratégico, ya que se encuentra cerca de la frontera con Bolivia y Chile para su posible explotación y aprovechamiento (Tejada Bedoya, 2019).

Una de las razones principales para realizar la presente investigación se debe a que hay muy poca información acerca del uso de diatomita (Feng et al., 2013a; Toster et al., 2013) con nanopartículas incorporadas, con lo cual tiene la posibilidad de ser empleada en celdas solares.

Existen diversas técnicas para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 , entre ellas las destacadas son el método sol-gel (Laranjo et al., 2014), hidrotermal (Gomathi Thanga Keerthana et al., 2018), precipitación (Y. Li y Demopoulos, 2008), síntesis asistido por microondas (Puga et al., 2020), métodos electroquímicos y sonoquímicos (Anandgaonker et al., 2019; Shirsath et al., 2013), por ablación laser (Giorgetti et al., 2015), deposición química de vapor (Byun et al., 2000), deposición por aerosol (W.-G. Li et al., 2019), entre otras.

Puesto que se pretende reducir los costos en la producción del fotoelectrodo de la DSSC, se unirán dos etapas en una sola (síntesis de las nanopartículas de TiO_2 y la funcionalización), esto quiere decir que, las nanopartículas serán incorporadas directamente sobre la superficie de la diatomita mediante el método sol-gel (Cherrak et al., 2020; Sun et al., 2014; Zuo et al., 2014). El método sol-gel, es un método de bajo costo y, a su vez, es reproducible a escala de laboratorio.

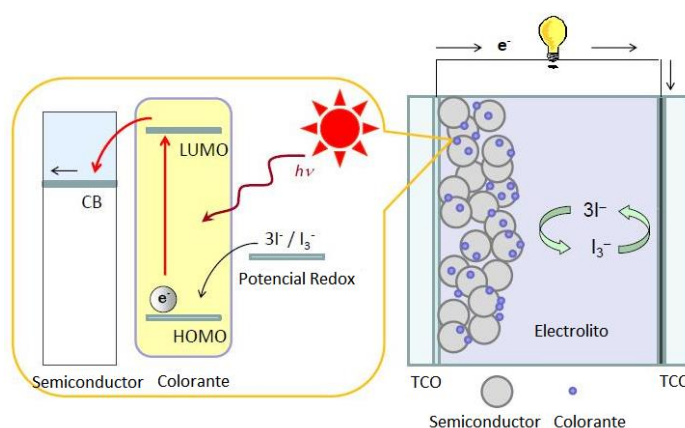
2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSCs)

En 1991, Michael Grätzel fue el primero en describir las células solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs), que han alcanzado eficiencias de hasta el 7,9 % (Grätzel, 2003).

Figura 1.

Esquema del principio de operación de una celda solar sensibilizada por colorante (Grätzel, 2003).



En este tipo de células (Figura 1), la luz incide en un colorante que absorbe un fotón y se excita electrónicamente, emitiendo un electrón que puede migrar al ánodo si su energía es superior a la de la banda de conducción del semiconductor. El electrón viaja al cátodo, generando así una corriente eléctrica. El colorante se reoxida con el electrolito y éste se regenera con el contraelectrodo. Se han logrado eficiencias de hasta el 11,4 % (Han et al., 2012) mediante el uso de los colorantes adecuados (C.-Y. Chen et al., 2006; H. Wang et al., 2011) y se están investigando mejoras adicionales, como el uso de sensibilizadores más amplios en el espectro solar (Hardin et al., 2011; Ogura et al., 2009), el uso de electrolitos alternativos para aumentar el voltaje (Tian y Sun, 2011; M. Wang et al., 2010) la utilización de coadsorbentes para evitar la absorción competitiva y la agregación entre colorantes (Kalyanasundaram, 1998; Morandeira et al., 2009), y la incorporación de aditivos para reducir la recombinación de electrones en la película de TiO_2 (H. Wang et al., 2011).

A) Sustrato

Un buen sustrato para la elaboración de las DSSCs debe de cumplir los siguientes requisitos, muy baja resistencia independiente de la temperatura hasta los 450 – 500 °C (en caso de que los electrodos requieran un post tratamiento térmico), elevada transparencia, y la capacidad de prevenir impurezas tales como el agua y el oxígeno que pudiesen ingresar en la celda.

El enfoque tradicional es construir la DSSC sobre láminas de óxidos conductores transparentes (TCO por las siglas en inglés de Transparent and Conductive Substrates) depositadas sobre vidrio.

Los TCOs más empleados son el óxido de estaño dopado con indio (ITO por las siglas en inglés de Indium Tin Oxide) y flúor (FTO por las siglas en inglés de Fluorine doped Tin Oxide), cuya resistencia superficial es de $10 \Omega/\square$ (ohm/cuadro) o menor. Mientras que el vidrio es obviamente una barrera eficaz contra la penetración del agua y oxígeno en la celda solar, sus desventajas: son su fragilidad, rigidez, su peso, y elevado costo.

La Figura 2 muestra el sustrato que se empleará en la presente investigación, el cual es ITO de la empresa Kaivo, con una resistencia superficial menor a $7\Omega/\square$ y una transmitancia mayor o igual al 77 %.

Figura 2.

Sustrato empleado para la elaboración de la celda solar.



B) Fotoelectrodo

Hasta hace poco, nanopartículas, películas porosas y nanocristalinas de TiO_2 (D. Chen et al., 2009; Kohjiro Hara et al., 2003; Kron et al., 2003) eran predominantes en el desarrollo de fotoelectrodos en las DSSC. Sin embargo, otros materiales de óxidos semiconductores, tales como el ZnO (Qi Liu et al., 2014; Wong et al., 2012; Q. Zhang et al., 2009), SnO_2

(Gubbala et al., 2009; Xing et al., 2012; Yong et al., 2014), así como sus compósitos han sido también investigados: la Tabla 1 muestra el rendimiento fotovoltaico de las DSSCs empleando diversos tipos de fotoelectrodos de óxidos semiconductores. No obstante, el fotoelectrodo de TiO₂ sigue presentando uno de los mejores rendimientos [20].

Los fotoelectrodos basados en compuestos de óxidos semiconductores, formados por dos tipos diferentes de materiales han sido investigados (Dhonde et al., 2022; Kishore Kumar et al., 2020; Pawar et al., 2019), revelando que algunos compuestos nanocristalinos como el SnO₂/ZnO (Tennakone et al., 1999) pueden aproximarse a la eficiencia del TiO₂.

Tabla 1.

Rendimiento de DSSCs con distintos óxidos semiconductores

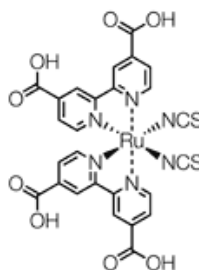
Fotoelectrodo de referencia	Colorante	Condiciones	Rendimiento	Referencia
TiO ₂	N3	AM 1,5 (100mW/cm ²)	$\eta = 9.2\%$ ($J_{sc}=17,89\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,75$, $ff=0,68$)	(Grätzel, 2003)
ZnO	N3	56mW/cm ²	$\eta = 2\%$	(Rensmo et al., 1997)
ZnO	Mercurochrome	AM 1,5 (99mW/cm ²)	$\eta = 2,5\%$ ($J_{sc}=7,4\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,52$, $ff=0,64$)	(K. Hara, 2000)
SnO ₂	Mercurochrome	AM 1,5 (100mW/cm ²)	$\eta = 0,65\%$ ($J_{sc}=2,0\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,58$, $ff=0,56$)	(K. Hara, 2000)
SnO ₂ /ZnO	N3	900W/cm ²	$\eta = 8,0\%$ ($J_{sc}=22,8\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,67$, $ff=0,5$)	(Tennakone et al., 1999)
TiO ₂ /ZnO	N3	Lampara de Xe (81 mW/cm ²)	$\eta = 9,8\%$ ($J_{sc}=21,3\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,71$, $ff=0,52$)	(Z.-S. Wang et al., 2001)

C) Colorante

El colorante utilizado en una célula solar debe cumplir ciertos requisitos para su eficiente funcionamiento. En primer lugar, su espectro de absorción debe coincidir lo máximo posible con el espectro de la radiación solar que llega a la superficie terrestre. Además, los orbitales del colorante deben estar dispuestos de manera adecuada para que se produzca una inyección eficiente de electrones: el LUMO debe coincidir con el borde de banda de la conducción del semiconductor y el HOMO debe tener una energía lo suficientemente baja como para aceptar el electrón del electrolito (Halme et al., 2010). Es esencial que el colorante sea fotoestable y no se descomponga (Joly et al., 2014).

Figura 3.

Colorantes Ruthenizer 535



El tipo de electrolito utilizado depende del colorante. Su función es regenerar el colorante, transportando electrones desde el cátodo hasta el estado excitado del colorante. Para que esto suceda, es necesario que el potencial redox del colorante sea inferior al del par redox del electrolito. Además, para facilitar el transporte electrónico, el medio debe ser líquido, lo menos viscoso posible y con altos coeficientes de difusión. En la Figura 3 se muestra el colorante utilizado (Ruthenizer 535 - Solaronix) debido a su buen rendimiento.

Algunas de las razones de la elección de estos colorantes son:

El Ruthenizer 535 es un colorante comercial muy citado debido a su amplio espectro de absorción en las longitudes de onda (538 nm, 398 nm y 314 nm), además, cuenta con una banda prohibida de 2.1 eV, y un LUMO superior a los niveles de energía de los semiconductores, lo que lo hace ideal para aprovechar las longitudes de onda visibles, e inyectar electrones a la banda de conducción de los semiconductores empleados en la investigación, tal como en el caso anterior.

D) Electrolito

En las DSSCs, se emplea típicamente un par redox yoduro/triyoduro, por lo general como mediador eficiente de electrones en un electrolito. Se intercala entre un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, ver Figura 1. La función del par redox es reducir el catión del colorante, después de la inyección de electrones al semiconductor, y llevar la carga hacia atrás y adelante entre los dos electrodos (Nazeeruddin et al., 2011). El par redox es de una importancia crucial para un funcionamiento estable y de alto rendimiento del dispositivo. Generalmente, un electrolito para la DSSC consta de un par redox, y varios aditivos, tales como el tributilfosfato (Afrooz y Dehghani, 2014), sales de magnesio, litio y sodio (Bella et al., 2014), en disolventes.

E) Contraelectrodo

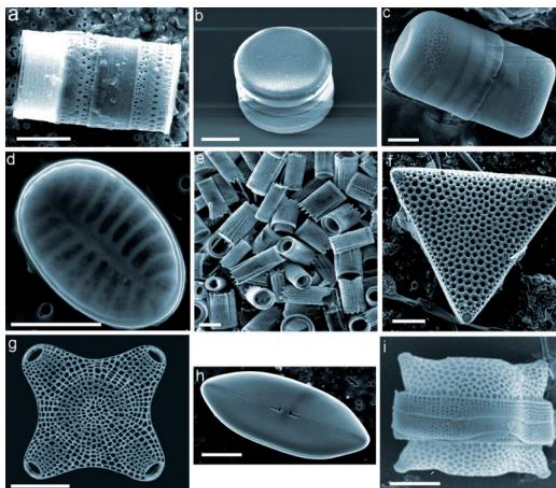
El contraelectrodo (CE) es uno de los componentes más importantes de la DSSC. La tarea principal del CE es que actúa como un catalizador mediante la reducción de las especies redox (I_3^- / I^-). También, como recolector de los huecos generados por la inyección de electrones al semiconductor. Como contraelectrodo se suele utilizar un sustrato de óxido conductor transparente revestido de Platino (5–10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ o aproximadamente 200 nm de espesor) (Thomas et al., 2014; Tsekouras et al., 2008), revestido de carbono (Huang et al., 2007) o sus derivados. En la presente investigación se empleará principalmente ITO e ITO recubierto con una película de platino.

2.2.2. Diatomita

La diatomita o tierra diatomea es una roca sedimentaria, compuesta por aluminosilicatos, resultante de la fosilización de organismos fitoplanctónicos microscópicos. La estructura de las diatomeas es bastante compleja ya que presenta poros micro- y nanométricos, cavidades y canales (Figura 4), dándole una elevada superficie específica, alta capacidad de absorción y baja densidad (Velten et al., 2012).

Figura 4.

Imágenes SEM de diversos tipos de diatomita. Escala de la barra 10 μm (“Millennium Web Catalog”)



La diatomita se origina en ambientes sedimentarios extensos y poco profundos, donde existe lenta deposición de sedimentos, tanto El norte de Chile como el sur del Perú cuentan con afloramientos de diatomita según el SERNAGEOMIN, las regiones de Tarapacá y Arica y Pertinacita vienen explotando este recurso, el cual históricamente se emplea para la elaboración de filtrantes (“SERNAGEOMIN. Anuario de la Minería de Chile 2013 [Monografías]. Santiago: Servicio Nacional de Geología y Minería, 2014,” 2013), de la misma manera en las regiones Moquegua y Tacna del Perú, también se vienen explotando estos afloramientos de diatomita con fines de elaboración de filtrantes, como material de relleno y materia prima en la industria de la construcción en particular en la industria del ladrillo (“Díaz, A., Carpio, M. & Ramírez, J. (2011) - Estudio Geológico Económico de las Rocas y Minerales Industriales en las Regiones de Moquegua y Tacna. INGEMMET, Boletín, Serie B: Geología Económica, 26, 166 P., 3 Mapas.,” 2011).

A nivel mundial, las principales aplicaciones que se le da a la diatomita son: como filtros (Martinovic et al., 2006), y adsorbentes (Al-Ghouti et al., 2003; Datsko et al., 2011), pero recientemente se está incursionando en aplicaciones más interesantes, tales como el almacenamiento de hidrógeno (Jin et al., 2014), transporte de medicamentos (Aw et al., 2012), la remoción de metales pesados del agua (Danil de Namor, Ángela F et al., 2012; Jang et al., 2007), la obtención de silicio de grado solar (Bessho et al., 2009), la

nanotecnología (Losic et al., 2009), entre otras (Goren et al., 2006; López-Álvarez et al., 2009; Şan et al., 2009).

Según un estudio realizado por la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann de Tacna (Danitza), la diatomita de Jalaropampa en estudio está compuesta por (Tabla 2):

Tabla 2. Análisis químico yacimiento de Diatomita natural de Jalaropampa Tacna (Tejada Bedoya, 2019)

Composición	Cantidad (%)
SiO ₂	84,86
Al ₂ O ₃	1,95
Fe ₂ O ₃	1,38
CaO	1,29
MgO	0,6
Na ₂ O	0,56
K ₂ O	0,7
MnO	0.05
TiO ₂	0.15
P ₂ O ₅	0.53
Cr ₂ O ₃	0.01
PxC*	7,93

* Pérdida por calcinación

Como se puede observar en la Tabla 2, la diatomita de la localidad de Jalaropampa está compuesta principalmente por SiO₂, esto es favorable para la presente investigación debido a que al tener una brecha de energía muy alta se puede evitar las pérdidas por recombinación de electrones-hueco, obteniendo mejores eficiencias.

El proceso de purificación de la diatomita se realizará mediante un tratamiento con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.

2.2.3. DSSCs a base de Diatomita

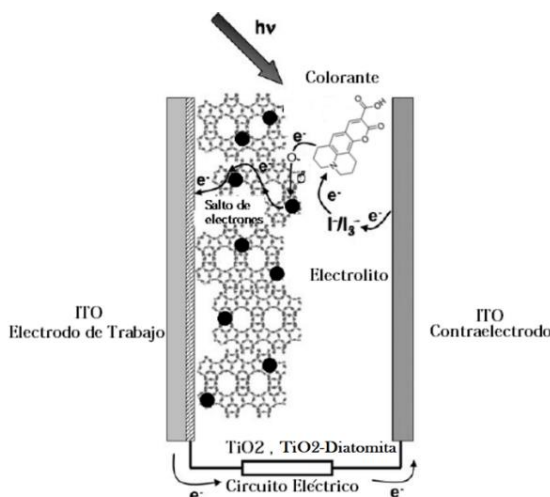
En contraste con las nanopartículas empleadas para la construcción de las DSSCs, el fotoelectrodo estará basado en diatomita, el cual es un material microporoso sobre el que

estarán depositadas las nanopartículas. Mientras que en las películas convencionales de las DSSCs hechas a base de nanopartículas, el interior es inaccesible, la diatomita tiene canales accesibles y cavidades de dimensiones estrictamente regulares en el rango de los nanómetros. Estos canales y cavidades están abiertos al exterior, lo que permite la transferencia de masa al espacio intraparticular.

En otras palabras, en las DSSCs hechas solo con nanopartículas, únicamente las partes externas son accesibles al colorante, mientras que en la diatomita que soporta a las nanopartículas, ya sea en su estructura o en sus poros, puede considerarse que tiene una mayor superficie de contacto con el colorante y el electrolito, por lo tanto, pueden estar implicados en los procesos de transferencia de electrones con el par redox.

Figura 5.

Representación esquemática de una DSSC a base de Diatomita



2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1. Fluorescencia de Rayos X

La Fluorescencia de rayos X (XRF) es un método analítico no destructivo utilizado para determinar la composición elemental de los materiales. Los analizadores XRF miden los rayos X de fluorescencia (secundarios) producidos a partir de un material energizado por una fuente de rayos X principal para identificar su sustancia química. La espectroscopia XRF puede analizar cualitativa y cuantitativamente la composición del material, ya que

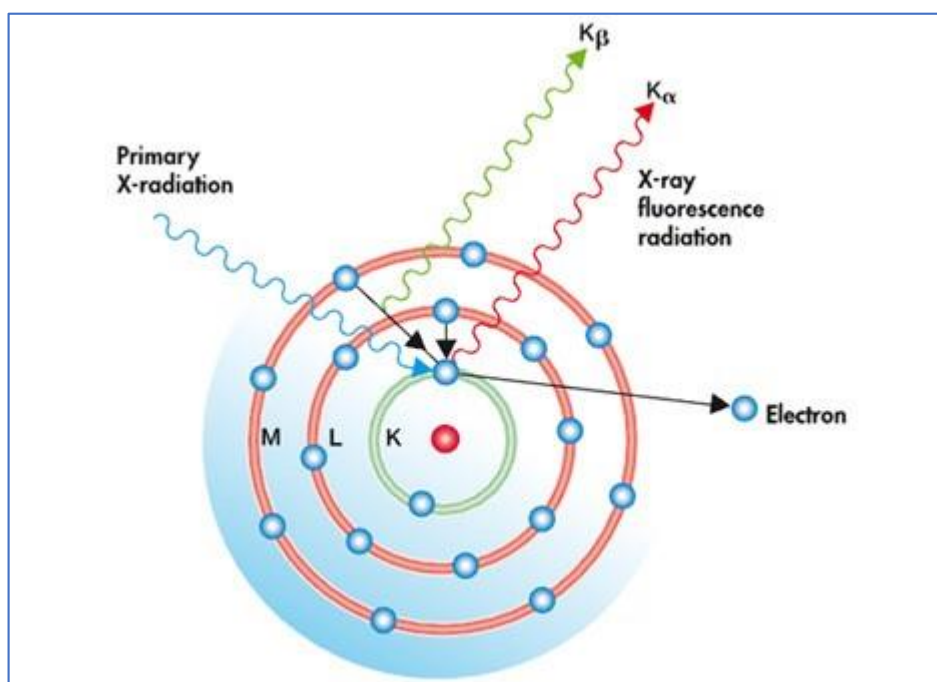
cada elemento de una muestra crea una colección única de rayos X fluorescentes ("una huella dactilar") (Flock et al., 2021).

El proceso inicia cuando un haz de rayos X de alta energía, irradia una muestra sólida o líquida, siendo los rayos X de suficiente energía (más alta que la energía de enlace de la capa K o L del átomo), generando la expulsión de un electrón de una de las capas orbitales internas del átomo, donde posteriormente un electrón de una capa orbital de mayor energía llena la vacante de la capa orbital interna, estabilizando el átomo, generando rayos X fluorescentes con una energía igual a la diferencia de los estados cuánticos del electrón.

La mayoría de los átomos contienen muchos orbitales electrónicos (capa K, capa L, capa M, por ejemplo). El espectro, una representación gráfica de los picos de intensidad de rayos X en función de los picos de energía, muestra picos XRF de diferentes intensidades a medida que los electrones entran y salen de ciertos niveles de capa (Figura 6). La energía máxima identifica el elemento, mientras que la altura/intensidad máxima indica la concentración (Jenkins, 1999).

Figura 6.

Representación esquemática de la emisión de fotones en XRF (Flock et al., 2021).

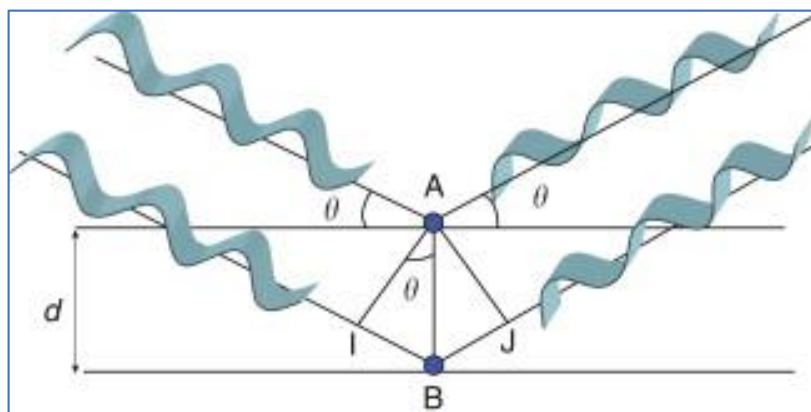


2.3.2. Difracción de Rayos X

En la interacción entre los fotones de rayos X y la materia, pueden tener lugar varios tipos de interacciones que conducen a diferentes efectos de absorción y dispersión, así también, se produce una dispersión elástica (coherente), también llamada dispersión de Rayleigh, entre los fotones y los electrones que rodean los núcleos atómicos. En este caso, la energía de la onda dispersada no cambia y conserva su relación de fase con la onda incidente. Como consecuencia, los fotones de rayos X que inciden sobre todos los átomos de un volumen irradiado se dispersan en todas las direcciones (McREE, 1999). Sin embargo, debido a la naturaleza periódica de una estructura cristalina, se producirá una radiación dispersa constructiva o destructiva, lo que dará lugar a fenómenos de difracción característicos que pueden estudiarse para investigar la estructura cristalina de los materiales (Singh, 2016).

Figura 7.

La condición para la reflexión: la ley de Bragg (Lindon et al., op. 2010).



El principio de los métodos se basa en la difracción de rayos X por planos atómicos periódicos y la detección angular o resuelta en energía de la señal difractada. La interpretación geométrica del fenómeno de difracción de rayos X (XRD) de interferencias constructivas (Figura 7) ha sido dada por WL Bragg (BRAGG, 1966). La ley de Bragg se da en la ecuación. 1.

Ecuación 1.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen } \theta$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la separación de los planos de difracción y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción, también conocido como ángulo de Bragg.

Los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X se utiliza para obtener información detallada sobre la estructura de los materiales a nivel molecular y estructural, lo que permite determinar la disposición de los átomos en un material y cómo están organizados en el espacio (Cullity y Stock, 2001). Esta información es de gran importancia para diversas áreas de la ciencia, como la cristalografía, la química, la física, la biología y la ingeniería.

2.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido mide los cambios que tienen lugar en un material con un cambio de temperatura. Estos cambios se controlan midiendo el flujo de calor asociado con el calentamiento de una muestra en comparación con una referencia mientras se someten al mismo programa de temperatura controlada. La muestra y la referencia se mantienen casi a la misma temperatura durante todo el experimento. Cuando la muestra experimenta una transición térmica, el flujo de calor hacia la muestra en relación con la referencia cambia para mantener la misma temperatura (Gaisford et al., 2016).

Para un evento endotérmico, la muestra absorbe calor y el flujo de calor hacia la muestra es mayor que el de la referencia.

Por el contrario, el flujo de calor hacia la muestra es menor que el de la referencia si la muestra está experimentando una transición exotérmica.

Cuando la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica, el flujo de calor hacia la muestra en relación con la referencia también cambia.

Los datos obtenidos por DSC, generalmente, se representan como flujo de calor en función de la temperatura, y el gráfico, generalmente, se denomina termograma.

2.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se usa para medir cambios en la masa de un material en función del tiempo a una temperatura seleccionada (es decir, modo isotérmico) o en un rango de temperatura particular usando una tasa de calentamiento predeterminada bajo una atmósfera controlada. Esta técnica se realiza con un analizador termogravimétrico que consiste en una microbalanza electrónica rodeada por un horno (Gabbott, 2008).

La microbalanza registra cualquier cambio de masa a medida que la temperatura de la muestra aumenta o se mantiene a temperatura constante. El peso de la muestra se representa frente al tiempo para estudios isotérmicos o en función de la temperatura para experimentos realizados a una velocidad de calentamiento constante. Esta técnica se usa ampliamente para controlar la estabilidad térmica y la pérdida de componentes volátiles de materiales farmacéuticos en los que se produce una pérdida de masa debido a la degradación térmica o la desolvatación. En la desolvatación, los disolventes adsorbidos o unidos dejan el material a temperaturas elevadas, lo que provoca una disminución de la masa de la muestra, mientras que en la degradación térmica la pérdida de masa se produce cuando se forman productos de degradación volátiles.

Un instrumento TGA consta de un plato de muestra que está vinculado a una balanza de precisión. La balanza puede estar en una configuración de carga inferior o colgante, pero el cambio en la masa de la muestra se registra continuamente durante un experimento, y la atmósfera de la muestra se controla purgando con un gas inerte.

Las curvas de análisis termogravimétrico obtenidas se muestran generalmente con el tiempo o la temperatura en el eje X y el peso o porcentaje de peso en el eje Y.

2.3.5. Análisis de área superficial por fisisorción de Nitrógeno (BET)

El método BET de área superficial, también conocido como el método de adsorción de nitrógeno, es una técnica utilizada para medir la cantidad de área superficial disponible en un material por unidad de peso. La técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a la

superficie del material y se utiliza principalmente para medir el área superficial de sólidos porosos. La cantidad de nitrógeno adsorbido se mide mediante una variación en la presión de nitrógeno en el gas adsorbido, lo que permite calcular el área superficial del material (Lowell et al., 2004). El método BET se desarrolló en la década de 1930 por los científicos S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller (Brunauer et al., 1938), y ha sido ampliamente utilizado en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

2.3.6. Espectroscopia UV-visible

La espectroscopía UV-visible es una técnica utilizada para medir la cantidad de energía absorbida o emitida por un material en el rango de longitudes de onda del ultravioleta (UV) y visible (vis). Esta técnica se basa en el principio de que cuando un material absorbe energía, se produce un cambio en su estructura electrónica y se pueden detectar cambios en las propiedades ópticas del material. La espectroscopía UV-visible se utiliza para determinar la concentración de una sustancia en una solución, identificar sustancias químicas y estudiar la estructura de los materiales (Clark et al., 1993).

Para determinar la brecha de energía en polvos utilizando espectroscopía UV-visible, se puede utilizar el método de extrapolación de Tauc.

Ecuación 2.
$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, α es el coeficiente de absorción, B es una constante relativa del material, E_g es la brecha de energía prohibida y n es 2 para transiciones directas o 1/2 para transiciones indirectas.

Este método se basa en la relación entre la absorción de energía y la energía de la radiación incidente en un material semiconductor. La brecha de energía se puede determinar a partir de la pendiente de la curva de absorción en el punto de inflexión, lo que permite calcular la cantidad de energía necesaria para excitar los electrones en el material.

2.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para observar y analizar la estructura de los materiales a nivel molecular. La técnica se basa en la interacción entre los electrones y la materia, lo que permite obtener imágenes altamente detalladas de la estructura interna de un material. La microscopía electrónica de transmisión se utiliza principalmente para investigar la estructura de materiales de alta resolución, como cristales, materiales porosos y materiales nanométricos (Fultz y Howe, 2013).

Un microscopio electrónico de transmisión consta de una fuente de electrones, un sistema óptico para enfocar los electrones en una muestra y un sistema de detección para recoger la información que se genera al interactuar los electrones con la muestra. La muestra se coloca en un portaobjetos y se ilumina con un haz de electrones que se enfoca en un área muy pequeña de la muestra, generando una imagen de alta resolución de su estructura interna (Reimer y Kohl, 2008).

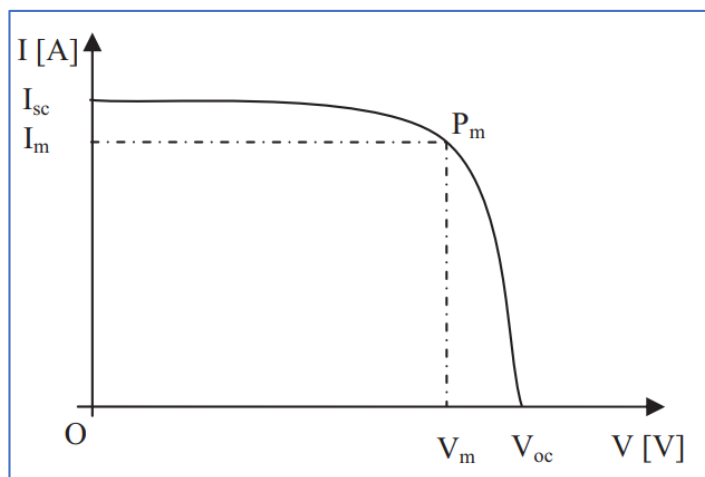
La microscopía electrónica de transmisión permite obtener imágenes con una resolución de hasta 0.1 nanómetros, lo que es mucho más detallado que lo que se puede obtener con un microscopio óptico. Esta técnica se utiliza en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, como la biología, la química, la ingeniería y la física.

2.3.1. Análisis de celdas solares mediante curvas I-V

La determinación y el conocimiento de la influencia de los parámetros de las celdas solares sobre su eficiencia se vuelven cruciales para la optimización de los procesos de fabricación y para la investigación científica (Shakeel Ahmad et al., 2017). La posibilidad de determinar los parámetros importantes de las células solares juega un papel importante en la evaluación de las células solares, en el control de su calidad y también en la fabricación y el rendimiento energético de paneles solares fiables (Halme et al., 2010).

Figura 8.

Curva I-V característica de una celda solar



Los parámetros más importantes de las células solares se pueden determinar utilizando la característica corriente-voltaje (I-V) que se muestra en la Figura 8, y analizando su circuito equivalente (McEvoy et al., 2012). Estos parámetros son: I_{ph} : la corriente fotogenerada, I_{sc} : la corriente de cortocircuito, V_{oc} : la tensión de circuito abierto, P_m – la potencia máxima, V_m – la tensión en P_m , I_m – la corriente en P_m , FF – el factor de llenado y η – la eficiencia.

El factor de llenado y la eficiencia pueden ser calculados con las siguientes expresiones:

Ecuación 3

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc}V_{oc}}$$

Ecuación 4

$$\eta = \frac{P_m}{A I_T}$$

Donde A representa el área de la celda solar y I_T la irradiancia solar con espectro AM 1.5 y 25 °C de temperatura, que son las condiciones estándar de evaluación.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

Para la realización de este trabajo será netamente experimental.

La investigación se realizará en cuatro etapas:

3.1.1. Determinar y mejorar las propiedades fisicoquímicas de la diatomita de Jalaropampa Tacna

Las propiedades de la diatomita natural y la tratada serán evaluadas por técnicas de caracterización como: Fluorescencia de Rayos X, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y la determinación del área superficial mediante la fisisorción de gases.

Dado que la diatomita presenta algunas impurezas (Tejada Bedoya, 2019), se realizará un tratamiento ácido. Para ello, 2 g de diatomita se dispersarán en 16 ml de ácido clorhídrico 2 M por 4 horas a temperatura ambiente. Las muestras tratadas se lavan repetidas veces y se secan a temperatura ambiente.

Esto con la finalidad de disminuir los sitios de posibles procesos recombinación de pares electrón-hueco, e incrementar y mejorar las propiedades de la diatomita natural.

3.1.2. Síntesis de las nanopartículas de TiO₂ puras e incorporadas en la diatomita mediante el método sol-gel

Los reactivos iniciales fueron: isopropóxido de Titanio (IV), 2-propanol, ácido acético, todos de la marca Merck (Merck Millipore, Darmstadt, Alemania), los cuales fueron usados sin ninguna modificación. Para completar el proceso de gelificación se empleó agua tipo I, o también conocida como agua ultrapura.

El método empleado para la síntesis de las nanopartículas puras de TiO₂ y el nanocompuesto de Diatomita/TiO₂ se denomina Sol-Gel, para ello se seguirán las siguientes rutas de síntesis:

Figura 9.

Diagrama esquemático de la síntesis de nanopartículas de TiO_2

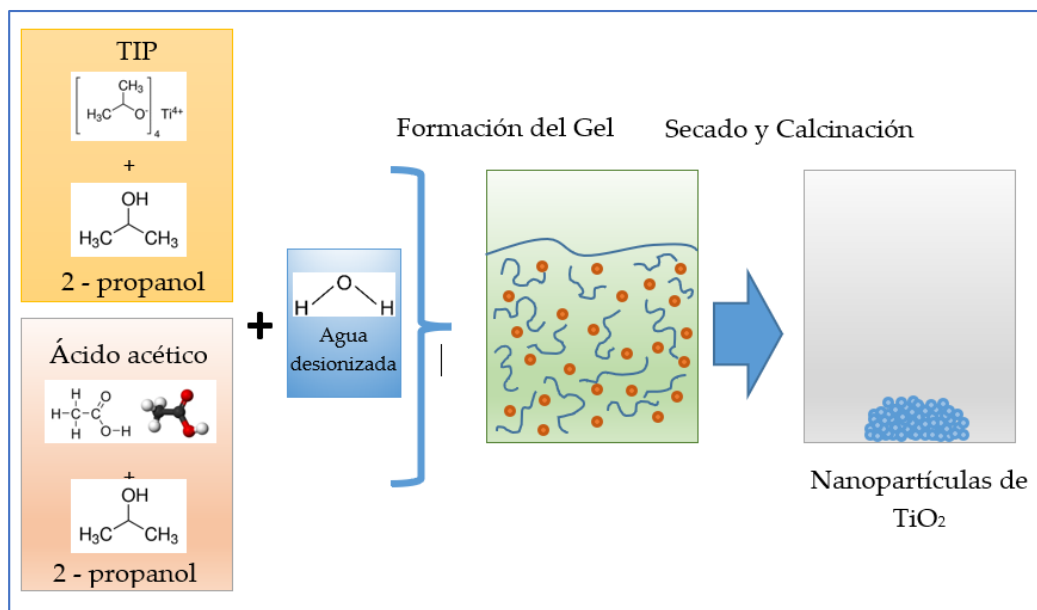
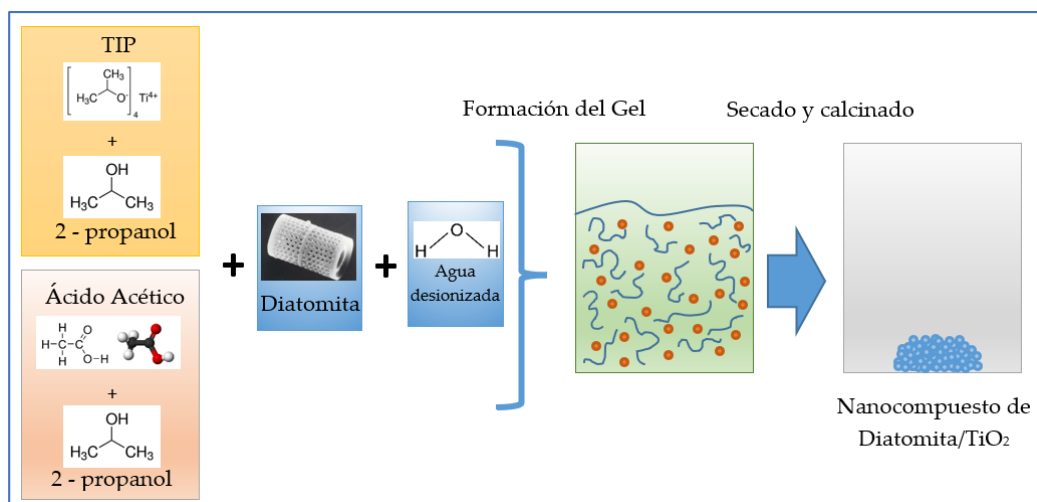
**Figura 10.**

Diagrama esquemático de la síntesis de nanocompuestos de Diatomita/ TiO_2



Como se muestra en la Figura 9, se prepararon nanopartículas de TiO_2 mezclando isopropóxido de titanio y de 2-propanol en una relación de peso molar 1:5, paralelamente se preparó una solución de ácido acético 0,1 M en 2-propanol, ambas soluciones se agitaron por 30 min., luego se agregó gota a gota solución de

ácido acético a la solución de titanio y se agitó por 1 hora, finalmente, se agregó el 5 ml de agua desionizada formando un gel. El gel se secó a temperatura ambiente durante varias horas, obteniéndose un xerogel. El xerogel obtenido se caracterizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la pérdida de peso en relación con la temperatura, y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la temperatura de calcinación de las nanopartículas de TiO_2 y obtención de la fase deseada. De igual manera, siguiendo la ruta de síntesis indicada en la Figura 10 se prepararon las muestras etiquetadas DT10, DT25 y DT50, donde cada una corresponde a 90:10, 75:25 y 50:50 %p/p de contenido de diatomita:Titanio, respectivamente.

3.1.3. Caracterización de las muestras

La composición química de la muestra natural y la tratada se analizaron mediante Fluorescencia de Rayos X, empleando un Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X mediante dispersión de energía (EDX-XRF), de la marca SHIMADZU, modelo EDX-720, el cual permite identificar elementos químicos con concentraciones superiores a unos 20-50 ppm.

Con la finalidad de estudiar los procesos térmicos involucrados en la obtención de las nanopartículas de TiO_2 se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiO_2 preparado antes de ser calcinado, ello con la finalidad de determinar la temperatura de transformación de fases. Estos ensayos se realizaron utilizándolos equipos Q50 y Q20 respectivamente, de la marca TA Instruments, en ambos casos se trabajó con un flujo de gas nitrógeno (40 ml/min) y una tasa de calor de 10 °C/min.

Las muestras obtenidas después de la calcinación se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) en un difractor Bruker D8 equipado con radiación $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$, los datos recolectados se tomaron a temperatura ambiente con un tamaño de paso de 0,02 y una velocidad de barrido de 0,1 s. el haz de rayos X fue generado con un ánodo de cobre a 40 kV y 30 mA.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron tomadas utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión de la marca FEI modelo

Tecnai ST F20, a 200 kV, para este análisis, el polvo obtenido se dispersó en isopropanol y se sonicó durante 10 minutos, luego se depositó 3 μ L en rejillas de cobre recubiertas de carbono (Holey carbon coated copper grill).

El área de superficie específica se llevó a cabo mediante el método de adsorción y desorción de nitrógeno Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando el analizador de fisisorción ASAP 2010 y la recopilación de datos comenzó a 77 K. Para ello la muestra fue preparada a 150 °C en una atmosfera de Helio por un periodo de 2 horas.

Los espectros de absorción de las muestras se determinaron utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11 UV/VIS, en un rango de longitud de onda de 200 a 700 nm, y tamaño de paso de 1nm.

Las medidas eléctricas fueron tomadas por un analizador eléctrico marca Keithley 2400 y bajo la influencia de radiación solar de 100 mW/cm², la cual fue proveida por un simulador solar marca SCIENCETECH Modelo SS150 clase AAA con filtro 1.5 AM.

3.1.4. Elaboración y evaluación de las celdas solares

Se parte preparando una pasta hecha a base TiO₂ puro o del nanocompuesto de Diatomita/TiO₂, a la cual se le adiciona acetona y ácido acético, formando una pasta.

La pasta se deposita en la superficie conductora (ITO) por el método Doctor Blade hasta formar una superficie uniforme, la cual, luego se procede a someter a tratamiento térmico a 400 °C para asegurar la deposición del material al sustrato.

Luego de enfriar la superficie conductora, se sumerge en una solución que contiene el colorante, en este trabajo se empleará el Ruthenizer 535 disueltos en etanol, por un lapso de 24 horas, pasado el tiempo, se seca a temperatura ambiente, se adiciona el electrolito (Ioduro de Potasio y Yodo) y se procede con el sellado de la celda.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en cada una de las etapas, indicadas previamente.

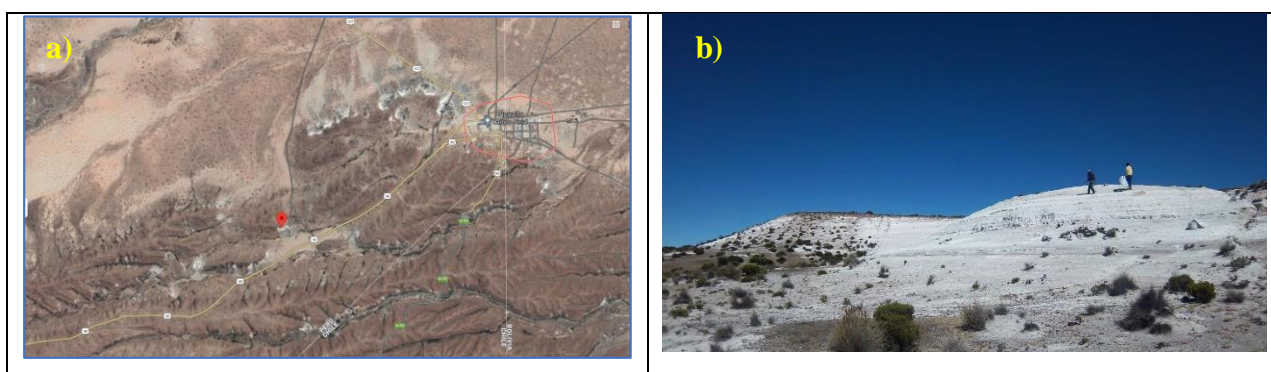
4.1. ETAPA I, OBTENCIÓN, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA DIATOMITA

4.1.1. Obtención de la diatomita

La diatomita natural fue obtenida de la localidad de Jalaropampa Tacna, localizada a $17^{\circ}30'17.3''S$ $69^{\circ}29'28.6''W$, en el distrito de Palca, región Tacna (Figura 11a), en la cual se evidenció el afloramiento de tierras diatomeas (Figura 11b) que de acuerdo con Tejada y colaboradores (Tejada Bedoya, 2019), tendría un potencial de 5 082 647 Toneladas.

Figura 11.

a) *ubicación geográfica de la localidad de Jalaropampa y b) Afloramiento de tierras diatomeas.*



Cabe resaltar que las muestras obtenidas son de origen lacustre, siendo el lago poco profundo y de aguas limpias, lo que habría dado las condiciones ecológicas idóneas para la proliferación de las diatomeas.

La muestra de diatomita natural se extrajo de una profundidad de 40 cm, y con la finalidad de remover piedras pequeñas y material grueso, la muestra fue lavada en agua desionizada, luego filtrada y secada a temperatura ambiente por 48 horas.

4.1.2. Purificación de la diatomita

La diatomita natural (ND) fue tratada (TD) de acuerdo con lo descrito en punto 31.1. y fue caracterizada antes y después del tratamiento ácido dando como resultado lo siguiente:

Los resultados de la fluorescencia de Rayos X, se muestran en la Tabla N° 3, en la cual se puede apreciar que el principal componente de la diatomita natural es el dióxido de silicio, entre otros componentes como el óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de fósforo entre otros con menor concentración. Se puede observar también que la diatomita tratada presenta una notable disminución de gran parte de los materiales conocidos como feldespatos, e incluso la eliminación de algunos componentes tales como el óxido de magnesio, óxido de fósforo, óxido de arsénico y de zirconio, haciendo que en la relación final se tenga como componente predominante al óxido de silicio alcanzando un 89.935 %.

Tabla 3.

Resultados de Fluorescencia de rayos X

Composición	MUESTRA	
	Diatomita Natural (DN)	Diatomita Tratada (TD)
SiO ₂	80,718	89,935
Al ₂ O ₃	7,692	7,467
MgO	5,484	
CaO	1,819	0,364
Fe ₂ O ₃	1,702	1,438
P ₂ O ₅	1,322	
K ₂ O	0,487	0,422
MnO	0,441	0,117
BaO	0,188	0,046
TiO ₂	0,122	0,206
SrO	0,014	0,005
As ₂ O	0,006	
ZrO ₂	0,004	
TOTAL	100,00	100,00

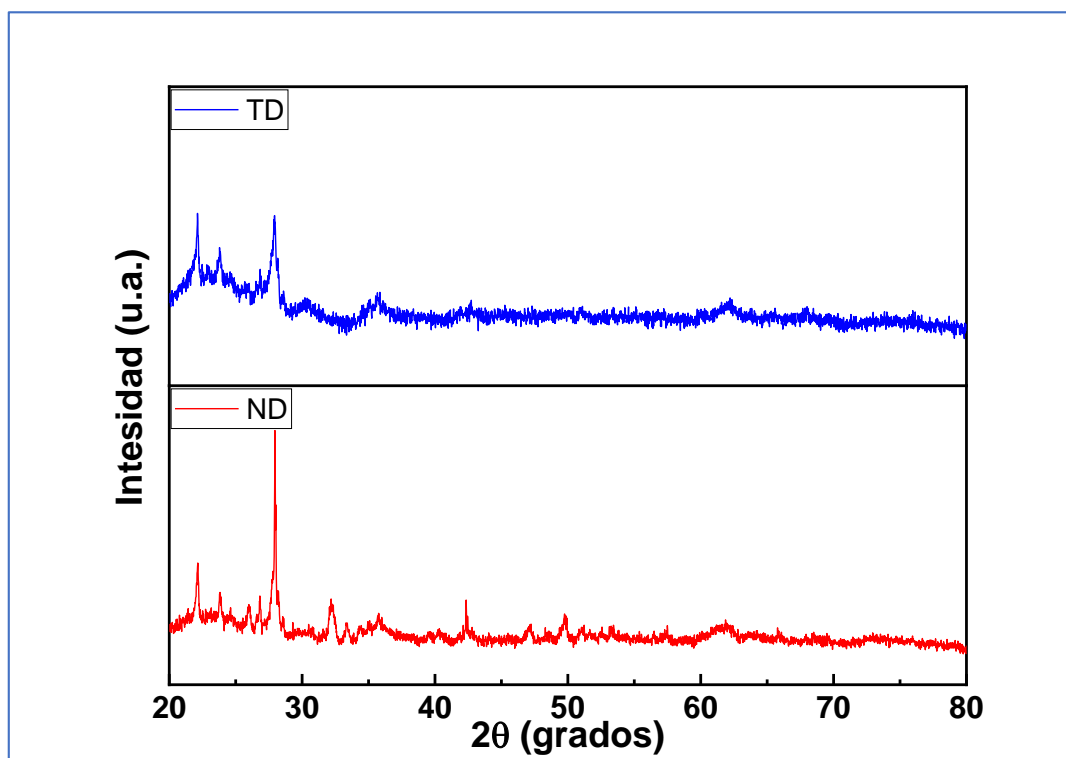
El análisis de las muestras mediante difracción de rayos X (Figura 12), muestra que la diatomita natural está compuesta por principalmente por dióxido de silicio en fase cristobalita (COD N° 96-900-8226), cuarzo (COD N° 96-901-2603) y feldespatos (COD N° 96-900-0860), cabe resaltar que, la muestra presenta la forma de un hombro en entre 2θ de 20° a 40° que se puede atribuir a la fase amorfa del dióxido de silicio presente en la muestra.

Los resultados muestran también, que luego del tratamiento ácido realizado a la diatomita diversos picos son reducidos y/o eliminados en el difractograma, lo cual sería congruente con los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X.

A su vez se puede apreciar la prevalencia de los picos de dióxido de silicio en fase cristobalita, cuarzo y amorfo.

Figura 12.

Patrones de difracción de la diatomita natural (ND) y la diatomita tratada (TD)



Para determinar la influencia del tratamiento ácido en las propiedades superficiales de la diatomita se realizó el análisis de área superficial específica por fisisorción de nitrógeno, obteniéndose los resultados representados en la Figura 13.

El área de superficie específica medida por (BET) de la diatomita natural es de $85 \text{ m}^2/\text{g}$ y posterior al tratamiento ácido, el área de superficie específica aumentó a $127 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual representa un incremento de $\sim 50 \%$ en comparación con la diatomita natural. Este aumento del área superficial específica se atribuye a la remoción del feldespato de la diatomita natural por el tratamiento ácido; lo cual conllevó a la creación de nuevos espacios en la morfología de diatomita aumentando la superficie. Según IUPAC, la curva de forma de adsorción y desorción BET se puede clasificar en seis grupos, la forma de la curva de adsorción y desorción de la diatomita natural y la diatomita tratada mostradas en la Figura 13. corresponden al tipo H3 y una de sus características es que este tipo de materiales tiene un amplio rango de tamaño de poro, en nuestro caso el tamaño de poro puede ser de 20 a 3000 \AA como se muestra en la Figura 14, esto se le atribuye a que las diversas especies de diatomeas presentes en las muestras tienen distinta morfología, y, por lo tanto, distinto tamaño de poro.

Figura 13.

Isoterma de adsorción y desorción de la diatomita natural (ND) y la diatomita tratada (TD).

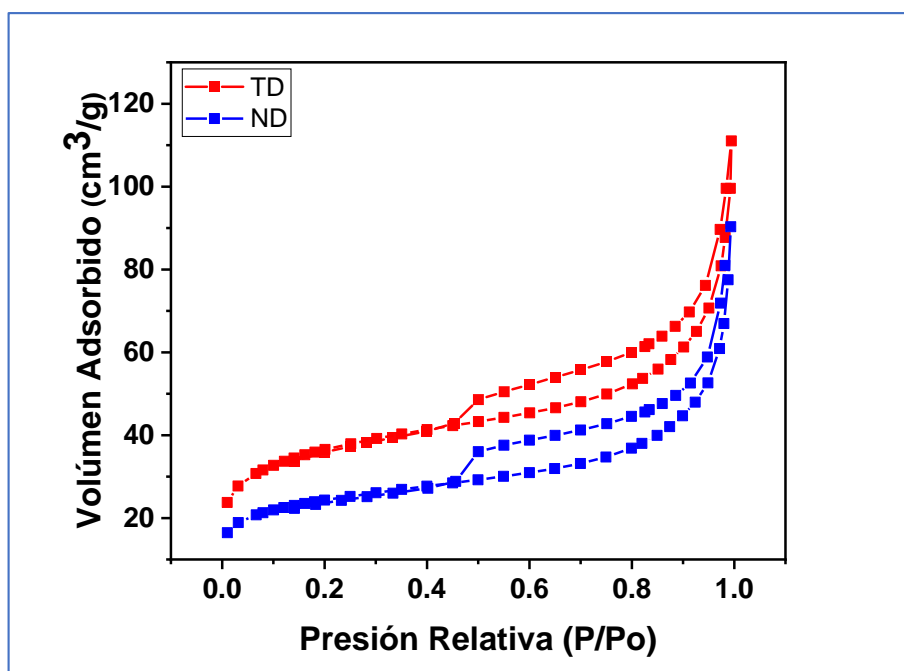
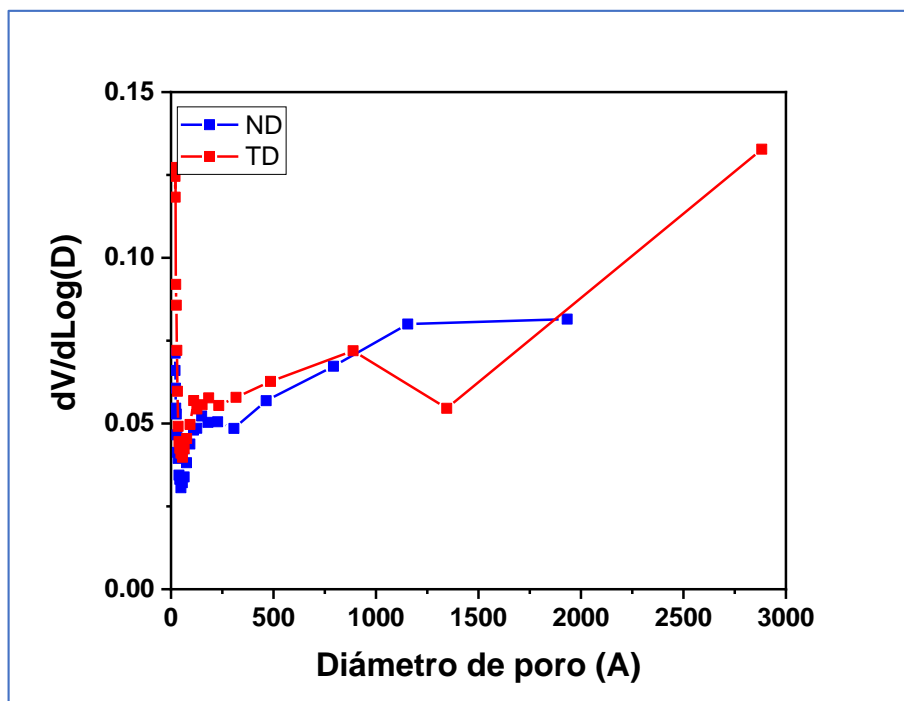


Figura 14.

Distribución de tamaño de poro de la diatomita natural (ND) y la diatomita tratada (TD).



4.2. ETAPA II. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras obtenidas en el proceso de síntesis descrito en el punto 4.1.2. fueron analizadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico con la finalidad de determinar la temperatura de calcinación de las nanopartículas de titanio y obtener la fase anatasa del TiO_2 ,

4.2.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

La Figura 15 muestra los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra preparada de TiO_2 , antes de ser calcinada.

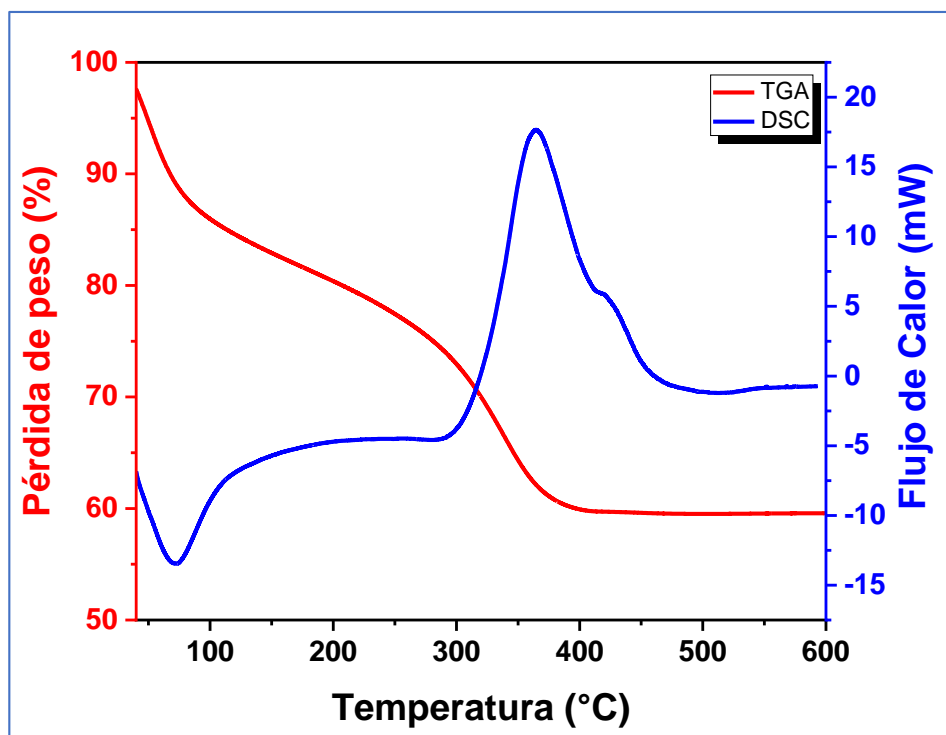
La curva TGA muestra de 50 °C a 150 °C una pérdida de peso relacionada con la evaporación de las moléculas de agua y de los grupos hidroxilo derivados del 2-propanol

y del ácido acético, de 150 a 400 °C se observa la combustión de los grupos hidroxilo y carboxilo y la deshidroxilación superficial, perdiendo un total de 41 % en peso. A partir de los 400 °C no se aprecia pérdida de masa. La curva DSC muestra una curva endotérmica a 70 °C relacionada con la evaporación de moléculas de agua y compuestos orgánicos en la muestra, esto se confirma por la pérdida de peso en la curva TGA. Entre 150 °C y 400 °C la curva DSC muestra el proceso de cristalización, la fase amorfa pasa a la fase anatasa del TiO₂, entre 430 °C a 500 °C, la curva muestra un hombro que se relaciona con el inicio de la formación de la fase rutilo del TiO₂ obteniendo una mezcla de fases anatasa y rutilo, a partir de los 500 °C se va aumentando la cantidad de fase rutilo con tendencia a transformarse completamente a rutilo a mayor temperatura.

Para un mejor desempeño de las celdas solares se utilizó fase anatasa de TiO₂; para lo cual las muestras sintetizadas fueron calcinadas a 400 °C.

Figura 15.

Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido del TiO₂ preparado sin calcinar



4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 16, muestra los difractogramas de rayos X obtenidos al analizar las muestras sintetizadas de TiO_2 puro, así como luego de la incorporación del TiO_2 sobre la diatomita en distintos porcentajes.

EL difractogramas de rayos X correspondiente al TiO_2 puro, presenta los picos característicos de la fase anatasa del TiO_2 los cuales se ajustan al estándar JCPDS N° 01-086-1155. La fase anatasa del TiO_2 presenta un sistema cristalino tetragonal y espacio grupal I41/amd.

Los parámetros estructurales fueron calculados mediante refinamiento Rietveld empleando el software TOPAS 4.2, cuyos resultados se encuentran resumidos en la Tabla 4.

Los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras de diatomita tratada con las nanopartículas de TiO_2 incorporadas, muestran que a bajas concentraciones de TiO_2 aún se aprecian los picos relacionados a la cristobalita y el cuarzo, pero a medida que aumenta la concentración de TiO_2 , los picos característicos de este último son más intensos, haciendo que se aprecie únicamente sus picos característicos.

Los parámetros estructurales de estas muestras fueron también analizadas mediante refinamiento Rietveld, y cuyos resultados fueron agregados a la Tabla 4.

Los resultados mostrados indican que el tamaño de cristalito del TiO_2 puro es de 11.66 nm, así mismo, se puede apreciar que en las muestras en las cuales se incorporó el TiO_2 en la diatomita, el tamaño de cristalito del TiO_2 a pequeñas concentraciones es inhibido alzando un tamaño de 6.02 nm para concentraciones de 10 % en porcentaje en peso, pero se aprecia que a medida de que aumenta la concentración de TiO_2 el tamaño de cristalito también aumenta, por ejemplo, puede llegar a alcanzar los 9.21 nm para la muestra de 50 % de concentración de TiO_2

Figura 16.

Difractogramas de las muestras sintetizadas con distinto porcentaje de TiO₂

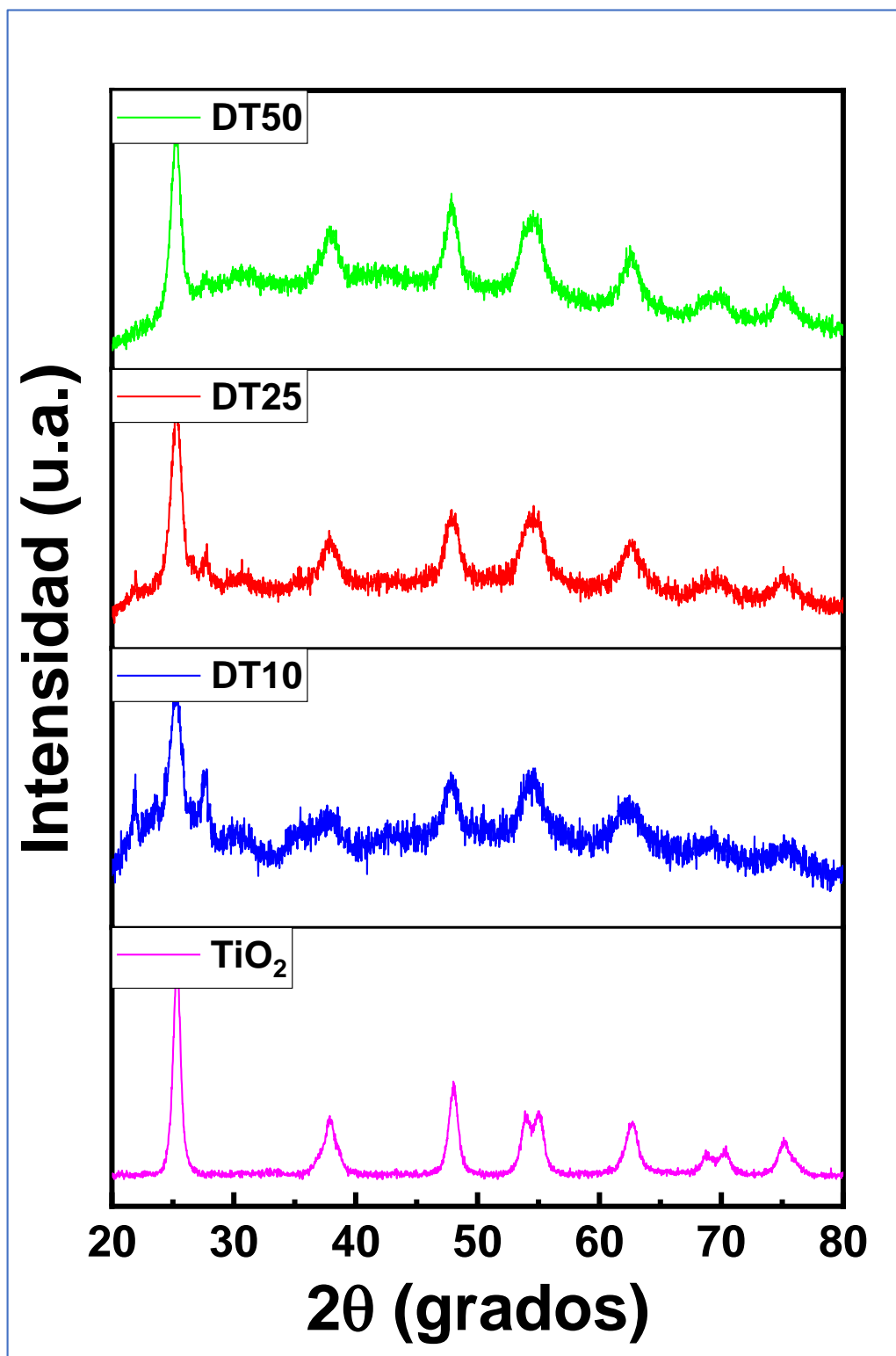


Tabla 4.*Parámetros estructurales del nanocompuesto Diatomita/TiO₂*

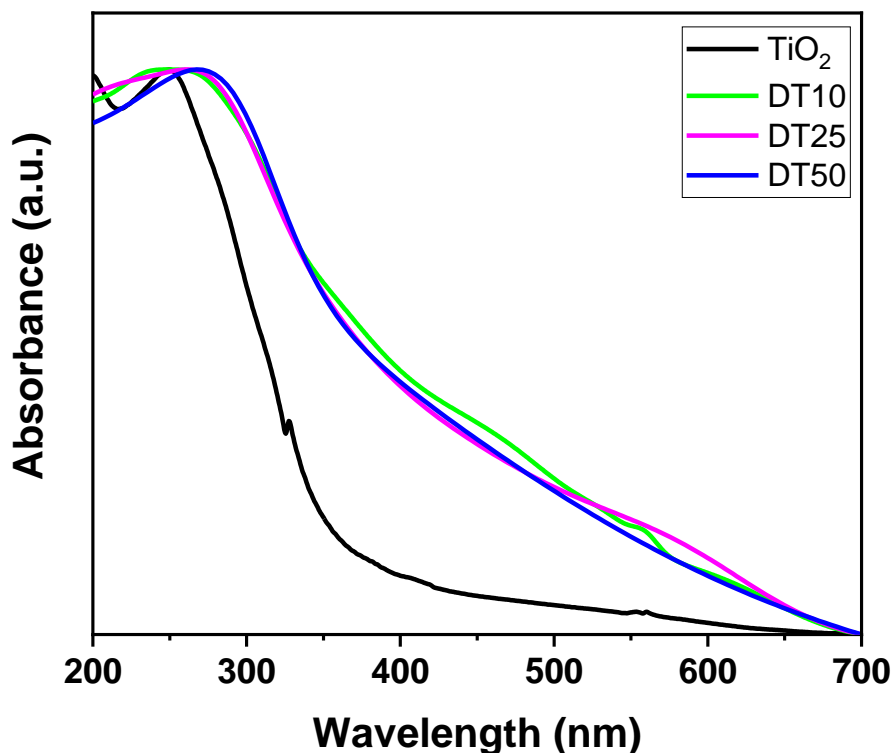
Parámetros estructurales	Muestra			
	TiO ₂	DT10	DT25	DT50
Estructura cristalina	I 41/a m d	I 41/a m d	I 41/a m d	I 41/a m d
$a=b$ (nm)	3,7933	3,8151	3,8012	3,8004
c (nm)	9,5183	9,5312	9,4943	9,4864
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90	90
ρ (g/cm ³)	3,87	3,81	3,85	3,88
D (nm)	11,66	6,02	8,35	9,21
R _{exp} (%)	8,8445	3,2403	3,5911	3,4912
R _p (%)	5,2989	2,9626	3,6112	4,0668
R _{wp} (%)	6,7891	3,7153	4,5651	5,2977
GOF	0,7676	1,14	1,27	1,51

4.2.3. ESPECTROSCOPIA UV VISIBLE

La Figura 17 muestra los espectros de absorción UV-visible de las muestras de TiO₂ puro, DT10, DT25 y DT50. Para esta medición, una pequeña cantidad de cada muestra se dispersó en agua por separado y se sonicó durante 5 minutos, los espectros de absorbancia se midieron a temperatura ambiente de 200 nm a 700 nm, el análisis de los espectros de absorción TiO₂ muestran un pico de absorción alto ubicado a 254 nm, las muestras DT10, DT25 y DT50 desplazan los picos de absorbancia a longitudes de onda altas y baja energía de acuerdo al incremento del contenido de TiO₂, la figura también muestran que hay más absorción en todas las longitudes de onda, se atribuye a la capacidad de refractar y dispersar la luz de la diatomita por su estructura 3D y también porque está compuesta por diferentes fases de SiO₂ donde cada una tiene diferente índice de refracción y contribuye al aumento de la absorción de luz.

Figura 17.

Espectro UV-visible del TiO₂ puro y los nanocompuestos.



4.2.4. ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL

La Figura 18 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de TiO₂, TD, DT10, DT25 y DT50. En la figura se puede apreciar que las muestras TD, DT10, DT25 y DT50, presentan un comportamiento similar mostrando isotermas tipo IV con bucles de histéresis H3 según la clasificación IUPAC), lo cual es típico de los materiales mesoporosos cuando se produce condensación capilar dentro de sus poros. En el rango de presión relativa de 0,8 a 1,0. Las muestras de TiO₂ puro presenta un comportamiento similar a bajas presiones, pero a presiones elevadas el material no llega a adsorber más nitrógeno lo que indicaría que el material no presenta poros.

El valor de las áreas superficiales específicas de cada muestra se encuentra detallado en la Tabla N° 5.

Figura 18.

Isotermas de adsorción y desorción del TiO₂ puro y los nanocompuestos sintetizados

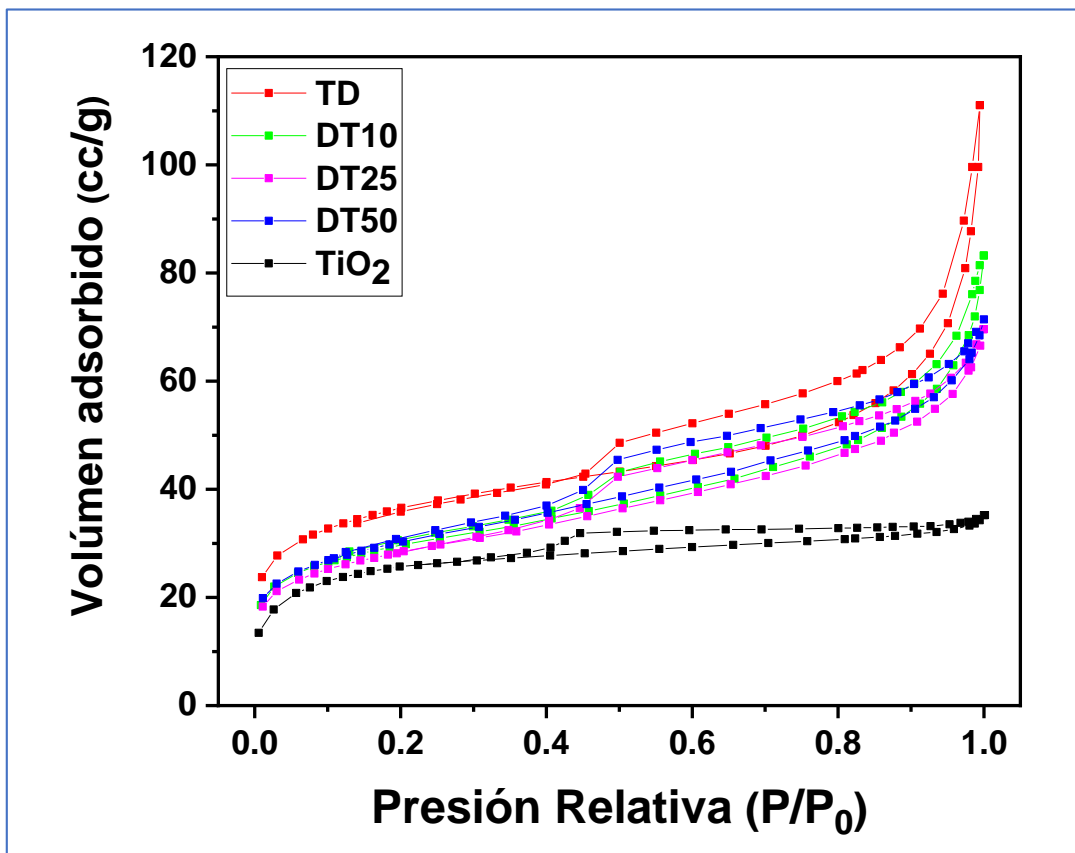


Tabla 5.

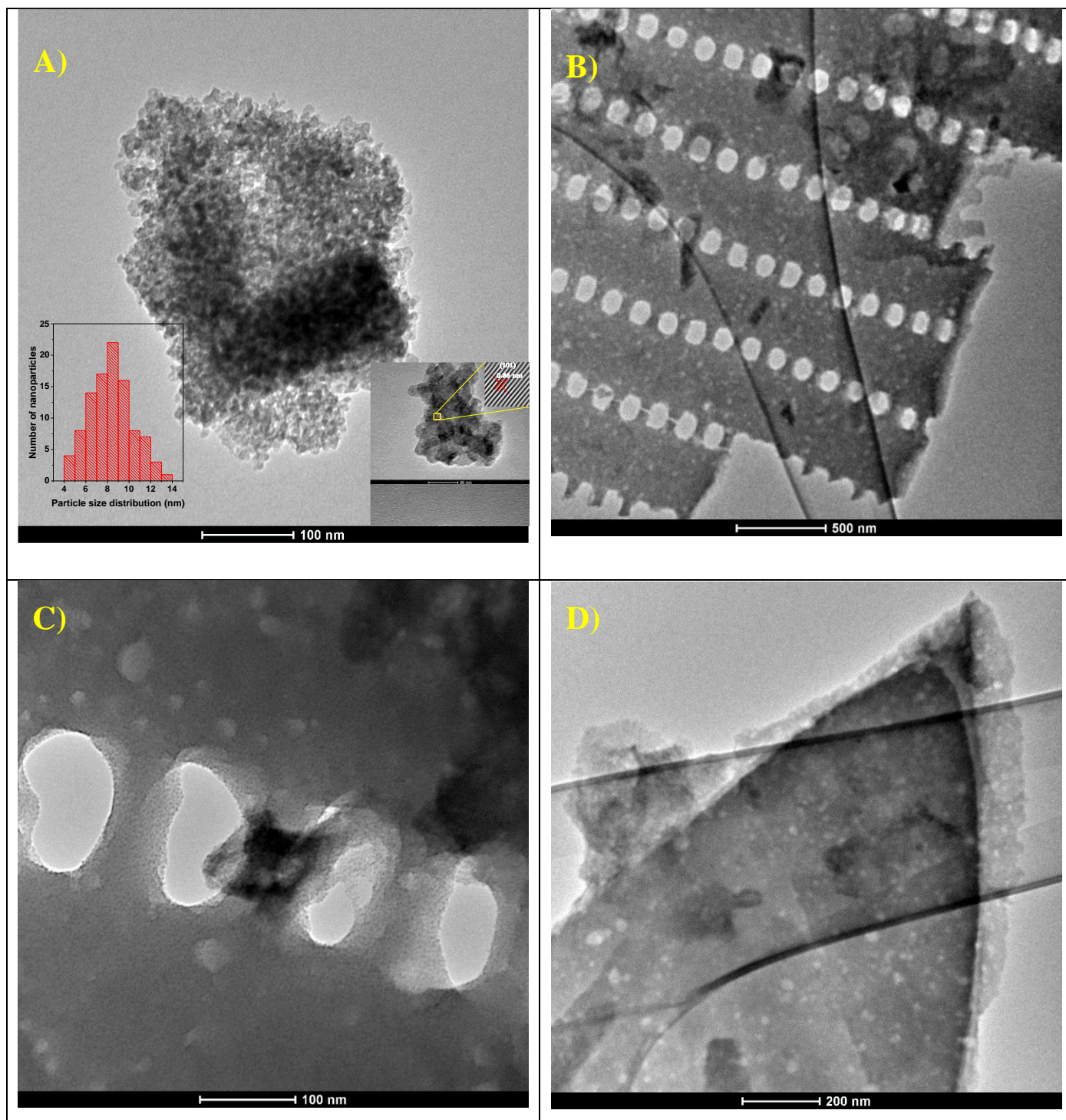
Área superficial específica de las muestras sintetizadas

Muestra	SSA _{BET} (m ² /g)
TD	127,16
DT10	104,9
DT25	100,4
DT50	107,1
TiO ₂	91,51

4.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Figura 19.

Microfotografías de Microscopía electrónica de transmisión A) TiO₂ puro, B) TD10, C) TD25 y D) TD50



La morfología, la distribución del tamaño de las partículas y el HRTEM de las nanopartículas de TiO_2 se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión, la Figura 19 a) muestra que las nanopartículas no tienen un tamaño ni una forma uniformes, la distribución del tamaño de las partículas se da de 4 nm a 14 nm como se ve en la figura insertada al interior izquierdo, siendo las más frecuentes las partículas de 6 a 10 nm. El resultado de HRTEM insertada en el lado derecho de la imagen muestran un aglomerado de nanopartículas de diferentes formas.

La distancia interplanar para la estructura tetragonal de las nanopartículas de TiO_2 se midió directamente y su plano correspondiente se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$d_{hkl} = \frac{ac}{\sqrt{(h^2 + k^2)c^2 + l^2a^2}}$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos $\{hkl\}$, a y c son parámetros de red y (hkl) son los índices de Miller de la estructura de TiO_2 .

La distancia interplanar medida experimentalmente es de 0,36 nm, según la ecuación de d_{hkl} y el JCPDS 01-071-1167 corresponde al pico con los planos (101).

Las Figuras 19 b, c, y d) Muestran que a medida que se incrementa la concentración de TiO_2 , las nanopartículas de TiO_2 tiende a distribuirse de manera más próxima hasta cubrir completamente la superficie de la diatomita, cubriendo incluso poros, tal como se ve en la Figura 19 c y d).

4.3. ETAPA III, EVALUACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES

La influencia de la diatomita en las propiedades fotovoltaicas de las DSSC se midió y mostró en la Figura 20 y se denota como curvas J-V. Los parámetros fotovoltaicos se resumen en la Tabla 6. La celda solar de control se denota como TiO_2 , en este experimento tiene V_{oc} y J_{sc} de 0,55 V y 5,62 mA/cm^2 , respectivamente, obteniendo una eficiencia de 1,95 %. La muestra DT10 tiene V_{oc} y J_{sc} de 0,54 V y 1,45 mA/cm^2 y su eficiencia es de 0.51 % esto está relacionado con el bajo contenido de TiO_2 en la superficie de la tierra de diatomeas, en consecuencia, se registra una baja interconexión entre partículas y baja corriente. La muestra DT25 tiene V_{oc} y J_{sc} de 0,58 V y 4,17 mA/cm^2 con 1,55 % de eficiencia, lo cual se le atribuye al incremento del TiO_2 sobre la superficie de la diatomita

umentando la interconexión del TiO_2 y en consecuencia registrando un incremento de la fotocorriente. La muestra DT50 tiene V_{oc} y J_{sc} de 0,62 V y $5,85 \text{ mA/cm}^2$ y 2,19 % de eficiencia, esto se atribuye a la buena interconexión entre partículas y el índice de refracción y las propiedades de trampa de luz sobre las estructuras 3D de la diatomita.

Estos resultados muestran un aumento en la eficiencia del 11 % en comparación con la eficiencia de TiO_2 de la celda.

Figura 20.

Curva J-V de las celdas solares desarrolladas a base de Diatomita/ TiO_2

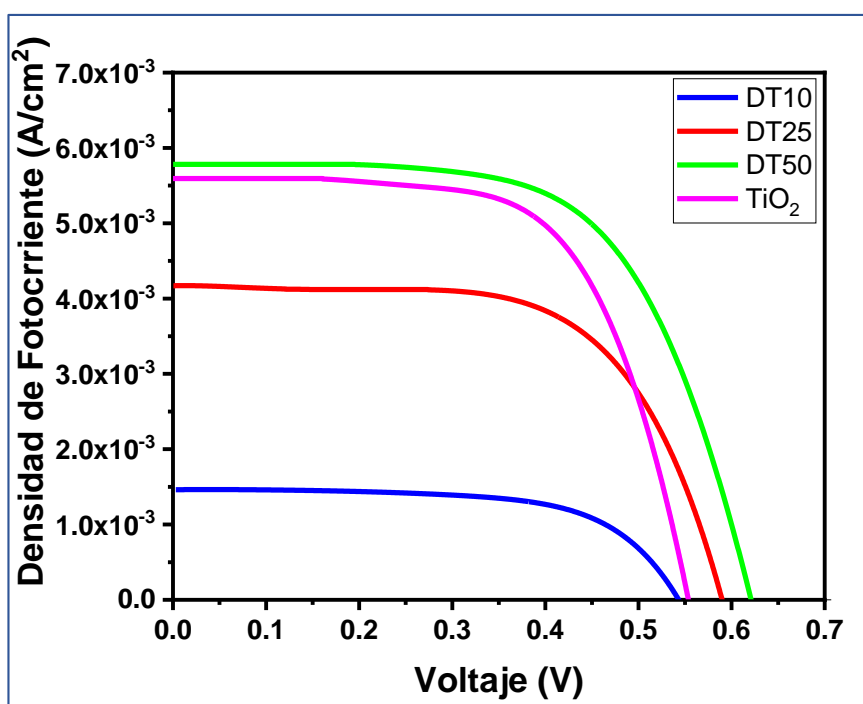


Tabla 6.

Parámetros eléctricos de las celdas solares desarrolladas

Muestras	Parámetros eléctricos			
	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA)	FF	η (%)
DT10	0,54	1,45	0,64	0,51
DT25	0,58	4,17	0,63	1,55
DT50	0,62	5,85	0,60	2,19
TiO_2	0,55	5,62	6,33	1,95

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

La diatomita es un tipo de roca sedimentaria formada por restos fosilizados de diatomeas, que son algas microscópicas. Se usa comúnmente en una variedad de aplicaciones industriales, incluso como material de filtro, relleno en plásticos y caucho, y abrasivo (Cameron, 2013; Flower, 2013), así mismo, es posible mejorar e incrementar el área superficial de la diatomita mediante diversas técnicas entre ellas el tratamiento ácido, mediante la cual se eliminan impurezas generando poros en la estructura de la diatomita (Datsko et al., 2011; Şan et al., 2009), esto toma mucha relevancia al quererse emplear en celdas solares, puesto que una de las características principales que debe cumplir el fotoelectrodo, es tener elevada área superficial, ya que de esta manera podrá adsorber mayor cantidad de colorante, lo cual permitirá una mayor absorción de la luz solar, así también, permitirá un mejor ingreso del electrolito en la estructura porosa (D. Chen et al., 2009), lo que conlleva a una regeneración continua del colorante evitando que se degrade y a un mejor transporte de huecos hacia el contraelectrodo (Kron et al., 2003).

El TiO_2 es un material semiconductor ampliamente utilizado, porque es muy eficaz para absorber la luz solar y convertirla en electricidad (Baraton, 2012; Hou et al., 2021; Qiang Liu y Wang, 2019; Maheswari y Sreenivasan, 2015; Shakeel Ahmad et al., 2017), así mismo, la diatomita también se ha estudiado para su uso en aplicaciones de celdas solares, específicamente en combinación con dióxido de titanio (TiO_2) (Feng et al., 2013b; Toster et al., 2013),

La adición de diatomita a un fotoelectrodo de TiO_2 en una DSSC (Célula Solar sensibilizada por colorante) puede mejorar su eficiencia en varias formas. En primer lugar, la diatomita tiene una alta superficie específica y una excelente capacidad de adsorción, lo que permite que el fotoelectrodo de TiO_2 tenga una mayor capacidad de absorción de luz solar (Toster et al., 2013). Esto aumenta la eficiencia de la célula solar al permitir que se capture más luz solar y se convierta en energía eléctrica (Feng et al., 2013b).

En segundo lugar, la diatomita también tiene propiedades catalíticas que aumentan la estabilidad y durabilidad del fotoelectrodo de TiO_2 (Cherrak et al., 2020). Esto reduce el desgaste y la degradación del fotoelectrodo, lo que permite que se mantenga su rendimiento por un período más prolongado de tiempo (Feng et al., 2013b).

En tercer lugar, la adición de diatomita al fotoelectrodo de TiO_2 también aumenta la conductividad eléctrica del nanocompuesto (Guo et al., 2016). Esto permite que la energía eléctrica generada sea transportada con mayor facilidad y eficiencia, lo que aumenta su rendimiento y eficiencia.

En resumen, la adición de diatomita a un fotoelectrodo de TiO_2 en una DSSC puede mejorar su eficiencia a través de su capacidad de absorber la luz solar, su estabilidad y durabilidad, y su conductividad eléctrica, tal como se ha demostrado en la presente investigación.

CONCLUSIONES

1. En la presente investigación se han estudiado las propiedades fisicoquímicas de la diatomita de Jaralopampa Tacna, su purificación mediante tratamiento ácido, así como su evaluación como parte de fotoelectrodos para celdas solares sensibilizadas por colorantes.
2. La caracterización estructural mediante difracción de rayos X mostró que la diatomita natural está compuesta principalmente por cristobalita, cuarzo y feldespatos, mientras que la diatomita tratada está compuesta principalmente por cristobalita y cuarzo.

Las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas fueron analizadas por difracción de rayos X, mostrando que el 100 % del material obtenido presenta la fase anatasa con un tamaño de cristalito de 11,66 nm.

3. El análisis por fisisorción de Nitrógeno mostró que el tratamiento ácido a la diatomita incrementó su área superficial de 85 a 127 m^2/g .
4. La adición de nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie de la diatomita fue caracterizada también por difracción de rayos X, en la cual se aprecia el efecto inhibitorio del tamaño de cristalito de la diatomita sobre el titanio, donde a menor concentración de TiO_2 menor es el tamaño de cristalito, mismo que aumenta con el incremento de la concentración de TiO_2 , de 6,02 a 9,21 nm respectivamente.
5. Efecto contrario se presentó en la caracterización de fisisorción de Nitrógeno (BET), en la cual el aumento de la concentración de TiO_2 sobre la diatomita redujo el área superficial de 127,16 a 107,10 m^2/g según la proporción de TiO_2 , esto debido a que el incremento de la concentración de TiO_2 , va cubriendo y llenando los poros de la diatomita reduciendo así el área superficial de esta, dicho efecto fue verificado por Microscopía Electrónica de transmisión.
6. La caracterización eléctrica de las celdas solares fabricadas mostró que el incremento del TiO_2 incrementa la eficiencia de las celdas solares, partiendo de 0,51 para la muestra con 10 % de TiO_2 y alcanzando 2,19 % para un 50 % de TiO_2 , la cual es ~12 % superior a una celda de 100 % TiO_2 .

La mejora en la eficiencia, la simplicidad del recubrimiento y la disponibilidad económica hacen de la diatomita sea una adición viable a la tecnología DSSC actual.

RECOMENDACIONES

Con la finalidad de mejorar el desempeño de las celdas solares se recomienda:

- Estudiar el tiempo de exposición del electrodo al colorante, ya que esto puede mejorar el anclaje del colorante y en consecuencia mejorar la eficiencia de la celda solar.
- Se recomienda mejorar la forma de deposición de los nanocompuestos sobre el sustrato (ITO) con la finalidad de controlar el espesor de este, ya que esto evitaría espesores prolongados que ocasionan que la corriente fotogenerada se recombine.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afrooz, M. y Dehghani, H. (2014). Enhanced photovoltaic properties of modified redox electrolyte in dye-sensitized solar cells using tributyl phosphate as additive. *Journal of Power Sources*, 262, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.115>
- Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M., Allen, S. J. y Ahmad, M. N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69(3), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005>
- Alyosef, H. A., Ibrahim, S., Welscher, J., Inayat, A., Eilert, A., Denecke, R., Schwieger, W., Münster, T., Kloess, G., Einicke, W.-D. y Enke, D. (2014). Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite. *International Journal of Mineral Processing*, 132, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.09.001>
- Anandgaonker, P., Kulkarni, G., Gaikwad, S. y Rajbhoj, A. (2019). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by electrochemical method and their antibacterial application. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 1815–1822. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.015>
- Arnulf Jäger-Waldau. (2012). Chapter IC-4 - Progress in Chalcopyrite Compound Semiconductor Research for Photovoltaic Applications and Transfer of Results into Actual Solar Cell Production. En A. McEvoy, T. Markvart y L. Castañer (Eds.), *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)* (pp. 373–395). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00011-8>
- Aw, M. S., Simovic, S., Yu, Y., Addai-Mensah, J. y Losic, D. (2012). Porous silica microshells from diatoms as biocarrier for drug delivery applications. *Powder Technology*, 223, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.04.023>
- Baraton, M.-I. (2012). Nano-TiO₂ for dye-sensitized solar cells. *Recent Patents on Nanotechnology*, 6(1), 10–15. <https://doi.org/10.2174/187221012798109273>
- Bauhuis, G. J., Mulder, P., Haverkamp, E. J., Huijben, J. y Schermer, J. J. (2009). 26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(9), 1488–1491. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.03.027>

- Bella, F., Sacco, A., Pugliese, D., Laurenti, M. y Bianco, S. (2014). Additives and salts for dye-sensitized solar cells electrolytes: what is the best choice? *Journal of Power Sources*, 264, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.088>
- Bessho, M., Fukunaka, Y., Kusuda, H. y Nishiyama, T. (2009). High-Grade Silica Refined from Diatomaceous Earth for Solar-Grade Silicon Production. *Energy & Fuels*, 23(8), 4160–4165. <https://doi.org/10.1021/ef900359m>
- Biancardo, M., West, K. y Krebs, F. C. (2007). Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells: Pt and PEDOT:PSS counter electrodes applied to gel electrolyte assemblies. *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, 187(2-3), 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.008>
- BRAGG, W. L. (1966). The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal**Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 43–57 (1913). Communicated by Professor Sir J. J. Thomson. Read 11 November 1912. En *X-ray and Neutron Diffraction* (pp. 109–125). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-011999-1.50015-8>
- Britt, J. y Ferekides, C. (1993). Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters*, 62(22), 2851. <https://doi.org/10.1063/1.109629>
- Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Kee Lee, J. y Park, D. (2000). Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. *Journal of Hazardous Materials*, 73(2), 199–206. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00179-X)
- Cameron, N. G. (2013). DIATOMS. En *Encyclopedia of Quaternary Science* (pp. 522–525). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53643-3.00359-9>
- Chen, C.-Y., Wu, S.-J., Wu, C.-G., Chen, J.-G. y Ho, K.-C. (2006). A ruthenium complex with superhigh light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie (International Ed. In English)*, 45(35), 5822–5825. <https://doi.org/10.1002/anie.200601463>
- Chen, D., Huang, F., Cheng, Y.-B. y Caruso, R. A. (2009). Mesoporous Anatase TiO₂ Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior

- Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 21(21), 2206–2210. <https://doi.org/10.1002/adma.200802603>
- Cherrak, R., Hadjel, M., Benderdouche, N., Adjdir, M., Mokhtar, A., Khaldi, K., Sghier, A. y Weidler, P. G. (2020). Preparation of Nano-TiO₂/Diatomite Composites by Non-hydrolytic Sol–Gel Process and its Application in Photocatalytic Degradation of Crystal Violet. *Silicon*, 12(4), 927–935. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00186-6>
- Chung, B.-C., Virshup, G. F., Hikido, S. y Kaminar, N. R. (1989). 27.6% efficiency (1 sun, air mass 1.5) monolithic Al_{0.37}Ga_{0.63}As/GaAs two-junction cascade solar cell with prismatic cover glass. *Applied Physics Letters*, 55(17), 1741–1743. <https://doi.org/10.1063/1.102204>
- Clark, B. J., Frost, T. y Russell, M. A. (1993). *UV spectroscopy: Techniques, instrumentation, data handling* (1st ed.). *Techniques in visible and ultraviolet spectrometry: Vol. 4*. Chapman & Hall.
- Crandall, R. S., Williams, R. y Tompkins, B. E. (1979). Collection efficiency measurements on a-Si:H solar cells. *Journal of Applied Physics*, 50(8), 5506–5509. <https://doi.org/10.1063/1.326605>
- Cullity, B. D. y Stock, S. R. (2001). *Elements of x-ray diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall.
- Danil de Namor, Angela F, El Gamouz, A., Frangie, S., Martinez, V., Valiente, L. y Webb, O. A. (2012). Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 14–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.030>
- Danitz. revis_8.
- Datsko, T. Y., Zelentsov, V. I. y Dvornikova, E. E. (2011). Physicochemical and adsorption-structural properties of diatomite modified with aluminum compounds. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 47(6), 530–539. <https://doi.org/10.3103/S1068375511060081>
- Dhas, V., Muduli, S., Agarkar, S., Rana, A., Hannoyer, B., Banerjee, R. y Ogale, S. (2011). Enhanced DSSC performance with high surface area thin anatase TiO₂ nanoleaves. *Solar Energy*, 85(6), 1213–1219. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.02.029>

- Dhonde, M., Sahu, K., Das, M., Yadav, A., Ghosh, P. y Murty, V. V. S. (2022). Review—Recent Advancements in Dye-Sensitized Solar Cells; From Photoelectrode to Counter Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 169(6), 66507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac741f>
- Díaz, A., Carpio, M. & Ramírez, J. (2011) - Estudio geológico económico de las rocas y minerales industriales en las regiones de Moquegua y Tacna. INGEMMET, Boletín, Serie B: Geología Económica, 26, 166 p., 3 mapas. (2011).
- Etgar, L., Zhang, W [Wei], Gabriel, S., Hickey, S. G., Nazeeruddin, M. K [Md K.], Eychmüller, A., Liu, B. y Grätzel, M. (2012). High Efficiency Quantum Dot Heterojunction Solar Cell Using Anatase (001) TiO₂ Nanosheets. *Advanced Materials*, 24(16), 2202–2206. <https://doi.org/10.1002/adma.201104497>
- Etxebarria, I., Ajuria, J. y Pacios, R. (2015). Polymer:fullerene solar cells: materials, processing issues, and cell layouts to reach power conversion efficiency over 10%, a review. *Journal of Photonics for Energy*, 5(1), 57214. <https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.057214>
- Feng, J. B., Hua, L. J., Shan, F. J., Yan, Z. G. y Qi, G. C. (2013a). The Effect of Diatomite on the Photoelectric Properties of TiO₂ Dye Sensitized Solar Cells. *Applied Mechanics and Materials*, 448-453, 1452–1456.
- Feng, J. B., Hua, L. J., Shan, F. J., Yan, Z. G. y Qi, G. C. (2013b). The Effect of Diatomite on the Photoelectric Properties of TiO₂ Dye Sensitized Solar Cells. *Applied Mechanics and Materials*, 448-453, 1452–1456. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.448-453.1452>
- Flock, J., Haller, M. y Haschke, M. (2021). *X-ray fluorescence spectroscopy for laboratory applications*. Wiley-VCH.
- Flower, R. J. (2013). DIATOM METHODS | Diatomites: Their Formation, Distribution, and Uses. En *Encyclopedia of Quaternary Science* (pp. 501–506). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53643-3.00220-X>
- Fultz, B. y Howe, J. M. (2013). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials* (4th ed.). *Graduate texts in physics*. Springer.
- Gabbott, P. (2008). *Principles and applications of thermal analysis*. Blackwell Pub.
- Gaisford, S., Kett, V. y Haines, P. J. (Eds.). (2016). *Principles of thermal analysis and calorimetry* (2nd edition). Royal Society of Chemistry.

- Giorgetti, E., Muniz Miranda, M., Caporali, S., Canton, P., Marsili, P., Vergari, C. y Giammanco, F. (2015). TiO₂ nanoparticles obtained by laser ablation in water: Influence of pulse energy and duration on the crystalline phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S75-S79. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.117>
- Glunz, S. W., Preu, R. y Biro, D. (2012). Crystalline Silicon Solar Cells. En *Comprehensive Renewable Energy* (pp. 353–387). Elsevier.
- Gomathi Thanga Keerthana, B., Solaiyammal, T., Muniyappan, S. y Murugakoothan, P. (2018). Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures prepared using different solvents. *Materials Letters*, 220, 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.119>
- Goren, R., Gocmez, H. y Ozgur, C. (2006). Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina. *Ceramics International*, 32(4), 407–409. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.016>
- 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)
- Green, M. A. (1993). Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements. *Semiconductor Science and Technology*, 8(1), 1–12. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/8/1/001>
- Gubbala, S., Russell, H. B., Shah, H., Deb, B., Jasinski, J., Rypkema, H. y Sunkara, M. K. (2009). Surface properties of SnO₂ nanowires for enhanced performance with dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1302. <https://doi.org/10.1039/b910174h>
- Guo, X. L., Kuang, M., Li, F., Liu, X. Y., Zhang, Y. X., Dong, F. y Losic, D. (2016). Engineering of three dimensional (3-D) diatom@TiO₂@MnO₂ composites with enhanced supercapacitor performance. *Electrochimica Acta*, 190, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.178>
- Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K. y Lund, P. (2010). Device physics of dye solar cells. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22(35), E210-34. <https://doi.org/10.1002/adma.201000726>
- Han, L., Islam, A., Chen, H., Malapaka, C., Chiranjeevi, B., Zhang, S., Yang, X. y Yanagida, M. (2012). High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-

- adsorbent. *Energy & Environmental Science*, 5(3), 6057.
<https://doi.org/10.1039/c2ee03418b>
- Hara, K [K.] (2000). Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 64(2), 115–134.
[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00065-9)
- Hara, K [Kohjiro], Tachibana, Y., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Sugihara, H. y Arakawa, H. (2003). Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 89–103. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00460-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00460-9)
- Hardin, B. E., Sellinger, A., Moehl, T., Humphry-Baker, R., Moser, J.-E., Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. y McGehee, M. D. (2011). Energy and hole transfer between dyes attached to titania in cosensitized dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(27), 10662–10667.
<https://doi.org/10.1021/ja2042172>
- Hong, W., Xu, Y., Lu, G., Li, C. y Shi, G. (2008). Transparent graphene/PEDOT–PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1555–1558.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.007>
- Hou, X., Aitola, K. y Lund, P. D. (2021). TiO₂ nanotubes for dye-sensitized solar cells—A review. *Energy Science & Engineering*, 9(7), 921–937.
<https://doi.org/10.1002/ese3.831>
- Huang, Z., Liu, X., Li, K., Li, D [Dongmei], Luo, Y., Li, H [Hong], Song, W., Chen, L. y Meng, Q. (2007). Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 9(4), 596–598.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.10.028>
- Jang, M., Min, S.-H., Park, J. K. y Tlachac, E. J. (2007). Hydrous Ferric Oxide Incorporated Diatomite for Remediation of Arsenic Contaminated Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 41(9), 3322–3328.
<https://doi.org/10.1021/es062359e>
- Jenkins, R. (1999). *X-ray fluorescence spectrometry* (2nd ed.). *Chemical analysis: Vol. 152*. Wiley.

- Jin, J., Zheng, C. y Yang, H. (2014). Natural diatomite modified as novel hydrogen storage material. *Functional Materials Letters*, 07(03), 1450027. <https://doi.org/10.1142/S1793604714500271>
- Joly, D., Pellejà, L., Narbey, S., Oswald, F., Chiron, J., Clifford, J. N., Palomares, E. y Demadrille, R. (2014). A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability. *Scientific Reports*, 4, 4033. <https://doi.org/10.1038/srep04033>
- Kalyanasundaram, K. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 177(1), 347–414. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00189-1)
- Kayes, B. M., Hui Nie, Twist, R., Spruytte, S. G., Reinhardt, F., Kizilyalli, I. C. y Higashi, G. S. (2011). 27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination. En *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*.
- Kim, J., Battaglia, C., Charrière, M., Hong, A., Jung, W., Park, H., Ballif, C. y Sadana, D. (2014). 9.4% Efficient Amorphous Silicon Solar Cell on High Aspect-Ratio Glass Microcones. *Advanced Materials*, 26(24), 4082–4086. <https://doi.org/10.1002/adma.201400186>
- Kishore Kumar, D., Kříž, J., Bennett, N., Chen, B., Upadhayaya, H., Reddy, K. R. y Sadhu, V. (2020). Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.03.003>
- Konagai, M. (2011). Present Status and Future Prospects of Silicon Thin-Film Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 30001.
- Kron, G., Egerter, T., Werner, J. H. y Rau, U. (2003). Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(15), 3556–3564. <https://doi.org/10.1021/jp0222144>
- Kuang, Y., van der Werf, Karine H. M., Houweling, Z. S. y Schropp, Ruud E. I. (2011). Nanorod solar cell with an ultrathin a-Si:H absorber layer. *Applied Physics Letters*, 98(11), 113111. <https://doi.org/10.1063/1.3567527>✕

- Laranjo, M. T., Ricardi, N. C., Arenas, L. T., Benvenuti, E. V., de Oliveira, Matheus Costa, Santos, Marcos José Leite y Costa, Tania Maria Haas (2014). TiO₂ and TiO₂/SiO₂ nanoparticles obtained by sol–gel method and applied on dye sensitized solar cells. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 72(2), 273–281. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3341-5>
- Lee, K.-M., Suryanarayanan, V. y Ho, K.-C. (2006). The influence of surface morphology of TiO₂ coating on the performance of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2398–2404. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.034>
- Li, W.-G., Hu, Y.-J., Jiang, H. y Li, C.-Z. (2019). Aerosol Spray Pyrolysis Synthesis of Porous Anatase TiO₂ Microspheres with Tailored Photocatalytic Activity. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 32(3), 286–296. <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0788-3>
- Li, Y. y Demopoulos, G. P. (2008). Precipitation of nanosized titanium dioxide from aqueous titanium(IV) chloride solutions by neutralization with MgO. *Hydrometallurgy*, 90(1), 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.008>
- Lindon, J. C., Tranter, G. E. y Holmes, J. L. (op. 2010). *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Elsevier.
- Liu, M [Mingzhen], Johnston, M. B. y Snaith, H. J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467), 395–398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>
- Liu, Q [Qi], Low, Z.-X., Feng, Y., Leong, S., Zhong, Z., Yao, J., Hapgood, K. y Wang, H [Huanting] (2014). Direct conversion of two-dimensional ZIF-L film to porous ZnO nano-sheet film and its performance as photoanode in dye-sensitized solar cell. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.023>
- Liu, Q [Qiang] y Wang, J. (2019). Dye-sensitized solar cells based on surficial TiO₂ modification. *Solar Energy*, 184, 454–465. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.032>
- López-Alvarez, M., Solla, E. L., González, P., Serra, J., León, B., Marques, A. P. y Reis, R. L. (2009). Silicon-hydroxyapatite bioactive coatings (Si-HA) from diatomaceous earth and silica. Study of adhesion and proliferation of osteoblast-

- like cells. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, 20(5), 1131–1136.
<https://doi.org/10.1007/s10856-008-3658-0>
- Losic, D., Mitchell, J. G. y Voelcker, N. H. (2009). Biomimetic Nanostructures: Diatomaceous Lessons in Nanotechnology and Advanced Materials (Adv. Mater. 29/2009). *Advanced Materials*, 21(29), n/a-n/a.
<https://doi.org/10.1002/adma.200990113>
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. y Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Particle Technology Series, 1567-827X: Vol. 16*. Springer Netherlands; Imprint; Springer.
- Maheswari, D. y Sreenivasan, D. (2015). Review of TiO₂ nanowires in dye sensitized solar cell. *Applied Solar Energy*, 51(2), 112–116.
<https://doi.org/10.3103/S0003701X15020085>
- Martinovic, S., Vlahovic, M., Boljanac, T. y Pavlovic, L. (2006). Preparation of filter aids based on diatomites. *International Journal of Mineral Processing*, 80(2-4), 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.05.006>
- McEvoy, A., Markvart, T. y Castañer, L. (Eds.). (2012). *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)* (Second Edition). Academic Press.
- McREE, D. E. (1999). DATA COLLECTION TECHNIQUES. En *Practical Protein Crystallography* (pp. 23–90). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012486052-0/50004-X>
- Millennium Web Catalog.
- Mishra, A., Fischer, Markus K R y Bäuerle, P. (2009). Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. *Angewandte Chemie (International Ed. In English)*, 48(14), 2474–2499.
<https://doi.org/10.1002/anie.200804709>
- Morandeira, A., López-Duarte, I., O'Regan, B., Martínez-Díaz, M. V., Forneli, A., Palomares, E., Torres, T. y Durrant, J. R. (2009). Ru(II)-phthalocyanine sensitized solar cells: the influence of co-adsorbents upon interfacial electron transfer kinetics. *Journal of Materials Chemistry*, 19(28), 5016.
<https://doi.org/10.1039/b904179f>

- Narayan, M. R. (2011). Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Publicación en línea avanzada. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>
- Nazeeruddin, M. K [Md. K.], Baranoff, E. y Grätzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 85(6), 1172–1178. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.018>
- Nozik, A. (2002). Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2), 115–120. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0)
- Ogura, R. Y., Nakane, S., Morooka, M., Orihashi, M., Suzuki, Y. y Noda, K. (2009). High-performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system. *Applied Physics Letters*, 94(7), 73308. <https://doi.org/10.1063/1.3086891>
- Organization For Economic Cooperation And Development. (2014). *World energy outlook: 2014*. Oecd.
- Paraecattil, A. A. y Banerji, N. (2014). Charge separation pathways in a highly efficient polymer: Fullerene solar cell material. *Journal of the American Chemical Society*, 136(4), 1472–1482. <https://doi.org/10.1021/ja410340g>
- Pawar, K. S., Baviskar, P. K., Inamuddin, Nadaf, A. B., Salunke-Gawali, S. y Pathan, H. M. (2019). Layer-by-layer deposition of TiO₂–ZrO₂ electrode sensitized with Pandan leaves: natural dye-sensitized solar cell. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 8(2). <https://doi.org/10.1007/s40243-019-0148-x>
- Puga, F., Navío, J. A., Jaramillo-Páez, C., Sánchez-Cid, P. y Hidalgo, M. C. (2020). Microwave-assisted sol-gel synthesis of TiO₂ in the presence of halogenhydric acids. Characterization and photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, 394, 112457. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112457>
- Reimer, L. y Kohl, H. (2008). *Transmission electron microscopy: Physics of image formation* (5th ed.). *Springer series in optical sciences: Vol. 36*. Springer.
- Rensmo, H., Keis, K., Lindström, H., Södergren, S., Solbrand, A., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E., Wang, L. N. y Muhammed, M. (1997). High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes.

- The Journal of Physical Chemistry B*, 101(14), 2598–2601.
<https://doi.org/10.1021/jp962918b>
- Şan, O., Gören, R. y Özgür, C. (2009). Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. *International Journal of Mineral Processing*, 93(1), 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.04.007>
- SERNAGEOMIN. Anuario de la Minería de Chile 2013 [monografías]. Santiago : Servicio Nacional de Geología y Minería, 2014. (2013).
- Shakeel Ahmad, M., Pandey, A. K. y Abd Rahim, N. (2017). Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 89–108. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.129>
- Shirsath, S. R., Pinjari, D. V., Gogate, P. R., Sonawane, S. H. y Pandit, A. B. (2013). Ultrasound assisted synthesis of doped TiO₂ nano-particles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.05.015>
- Simon P. Philipps, Frank Dimroth y Andreas W. Bett. (2012). Chapter ID-2 - High-Efficiency III–V Multijunction Solar Cells. En A. McEvoy, T. Markvart y L. Castañer (Eds.), *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)* (pp. 417–448). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00013-1>
- Singh, A. K. (2016). Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. En *Engineered Nanoparticles* (pp. 125–170). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801406-6.00004-2>
- Sun, Q., Li, H [Hui], Zheng, S. y Sun, Z. (2014). Characterizations of nano-TiO₂/diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI). *Applied Surface Science*, 311, 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.070>
- Swanson, D. E., Geisthardt, R. M., McGoffin, J. T., Williams, J. D. y Sites, J. R. (2013). Improved CdTe Solar-Cell Performance by Plasma Cleaning the TCO Layer. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(2), 838–842. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2244163>

- Takamoto, T., Kaneiwa, M., Imaizumi, M. y Yamaguchi, M. (2005). InGaP/GaAs-based multijunction solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(6), 495–511. <https://doi.org/10.1002/pip.642>
- Tejada Bedoya, G. (2019). YACIMIENTO DE DIATOMITA EN TACNA. *Ciencia & Desarrollo*(7), 56–69. <https://doi.org/10.33326/26176033.2003.7.132>
- Tennakone, K., R. R. A. Kumara, G., R. M. Kottegoda, I. y P. S. Perera, V. (1999). An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chem. Commun.*(1), 15–16. <https://doi.org/10.1039/A806801A>
- Thomas, S., Deepak, T. G., Anjusree, G. S., Arun, T. A., Nair, S. V. y Nair, A. S. (2014). A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2(13), 4474–4490. <https://doi.org/10.1039/C3TA13374E>
- Tian, H. y Sun, L. (2011). Iodine-free redox couples for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(29), 10592. <https://doi.org/10.1039/c1jm10598a>
- Toster, J., Iyer, K. S., Xiang, W., Rosei, F., Spiccia, L. y Raston, C. L. (2013). Diatom frustules as light traps enhance DSSC efficiency. *Nanoscale*, 5(3), 873–876. <https://doi.org/10.1039/c2nr32716c>
- Tsekouras, G., Mozer, A. J [Attila J.] y Wallace, G. G. (2008). Enhanced Performance of Dye Sensitized Solar Cells Utilizing Platinum Electrodeposit Counter Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(7), K124. <https://doi.org/10.1149/1.2919107>
- U. Rau y H.W. Schock. (2012). Chapter IC-3 - Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells. En A. McEvoy, T. Markvart y L. Castañer (Eds.), *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)* (pp. 323–371). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00010-6>
- Velten, J., Mozer, A. J [A. J.], Li, D [D.], Officer, D., Wallace, G., Baughman, R. y Zakhidov, A. (2012). Carbon nanotube/graphene nanocomposite as efficient counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 23(8), 85201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/8/085201>

- Wan, T., Ramakrishna, S. y Liu, Y [Yong] (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>
- Wang, H [Hongxia], Liu, M [Meinan], Zhang, M., Wang, P., Miura, H., Cheng, Y. y Bell, J. (2011). Kinetics of electron recombination of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanorod arrays sensitized with different dyes. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 13(38), 17359–17366. <https://doi.org/10.1039/c1cp22482d>
- Wang, M., Chamberland, N., Breau, L., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Marsan, B., Zakeeruddin, S. M. y Grätzel, M. (2010). An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells. *Nature Chemistry*, 2(5), 385–389. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.610>
- Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Exnar, I. y Grätzel, M. (2002). High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte Electronic supplementary information (ESI) available: fabrication procedure for the DSSCs. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b209322g>. *Chemical Communications*(24), 2972–2973. <https://doi.org/10.1039/b209322g>
- Wang, Z.-S., Huang, C.-H., Huang, Y.-Y., Hou, Y.-J., Xie, P.-H., Zhang, B.-W. y Cheng, H.-M. (2001). A Highly Efficient Solar Cell Made from a Dye-Modified ZnO-Covered TiO₂ Nanoporous Electrode. *Chemistry of Materials*, 13(2), 678–682. <https://doi.org/10.1021/cm000230c>
- Wolf, S. de, Descoeurdes, A., Holman, Z. C. y Ballif, C. (2012). High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green*, 2(1).
- Wong, K. K., Ng, A., Chen, X. Y., Ng, Y. H., Leung, Y. H., Ho, K. H., Djurišić, A. B., Ng, Alan Man Ching, Chan, W. K., Yu, L. y Phillips, D. L. (2012). Effect of ZnO nanoparticle properties on dye-sensitized solar cell performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(3), 1254–1261. <https://doi.org/10.1021/am201424d>
- World energy outlook. (2021). OECD/IEA.
- Xiao, M., Huang, F., Huang, W., Dkhissi, Y., Zhu, Y., Etheridge, J., Gray-Weale, A., Bach, U., Cheng, Y.-B. y Spiccia, L. (2014). A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells.

- Angewandte Chemie*, 126(37), 10056–10061.
<https://doi.org/10.1002/ange.201405334>
- Xing, J., Fang, W. Q., Li, Z [Zhen] y Yang, H. G. (2012). TiO₂-Coated Ultrathin SnO₂ Nanosheets Used as Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(11), 4247–4253.
<https://doi.org/10.1021/ie2030823>
- Yang, W., Becker, J., Liu, S., Kuo, Y.-S., Li, J.-J., Landini, B., Campman, K. y Zhang, Y.-H. (2014). Ultra-thin GaAs single-junction solar cells integrated with a reflective back scattering layer. *Journal of Applied Physics*, 115(20), 203105.
<https://doi.org/10.1063/1.4878156>
- Yong, S.-M., Tsvetkov, N., Larina, L., Ahn, B. T. y Kim, D. K. (2014). Ultrathin SnO₂ layer for efficient carrier collection in dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 556, 503–508. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.008>
- Zhang, L., Zhou, S., Cai, F. y Yuan, Z. (2014). ZnO / TiO₂ composite photoanodes for efficient dye-sensitized solar cells. *Functional Materials Letters*, 07(04), 1450039. <https://doi.org/10.1142/S1793604714500398>
- Zhang, Q., Dandeneau, C. S., Zhou, X. y Cao, G. (2009). ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 21(41), 4087–4108.
<https://doi.org/10.1002/adma.200803827>
- Zhu, K., Kopidakis, N., Neale, N. R., van de Lagemaat, J. y Frank, A. J. (2006). Influence of surface area on charge transport and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110(50), 25174–25180.
<https://doi.org/10.1021/jp065284+>
- Zuo, R., Du, G., Zhang, W [Weiwei], Liu, L., Liu, Y [Yanming], Mei, L. y Li, Z [Zhaohui] (2014). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO₂ Impregnated Diatomite. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/170148>