

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA APLICADA

TITANATO DE BARIO (BaTiO_3) DOPADO CON NANOTUBOS
DE CARBONO MULTICAPA (CNMW) Y SU INFLUENCIA EN LA
EFICIENCIA ENERGÉTICA DE CELDAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR
COLORANTE

TESIS

Presentada por:

Bach. BRAYAN YERALDYN CÁCERES OSNAYO

Para optar el Título Profesional de:

LICENCIADO EN FÍSICA

TACNA – PERÚ

2025



Acta de sustentación de Tesis N° 430

En la ciudad de Tacna, en el auditorium de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, siendo las 8:44 horas del día 27 de diciembre del 2024, estando presente el Jurado Calificador nominado por Resolución de Facultad N° 11162-2024-FACI-UN/JSBE, conformado por los siguientes docentes:

- Dr. JESÚS ALFREDO CHACALTANA GARCÍA PRESIDENTE
- Dr. EFRAICIO MAMANI FLORES SECRETARIO
- Msc. CARLOS ARMANDO POLO BRAVO VOCAL

Acto seguido, se dio lectura a la Resolución correspondiente, y del mismo modo se dio lectura al Artículo 22° del Reglamento de grados y Títulos de la Facultad de Ciencias.

A continuación, el Presidente del Jurado instó a el Bachiller BRAYAN YERALDYN CÁCERES OSNAYU a exponer la Tesis titulada TITANATO DE BARIO (BaTiO_3) DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAPA (CNMW) Y SU INFLUENCIA EN LA EFICIENCIA ENERGÉTICA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLIRANTE, para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

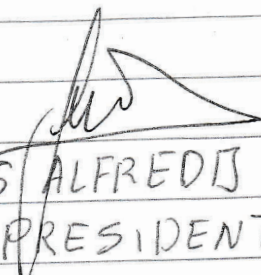
Siendo las 9:27 horas, el tesisista concluye su exposición, luego se procedió a la formulación de las preguntas por parte de los miembros del Jurado Calificador.

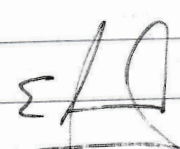
Terminado este proceso, se invitó a que los miembros del jurado emitan su calificación de acuerdo a reglamento. El promedio de la calificación dio el siguiente resultado: Aprobado por unanimidad, con nota de dieciséis (16), de acuerdo al Reglamento de Grados y Títulos de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann - Tacna

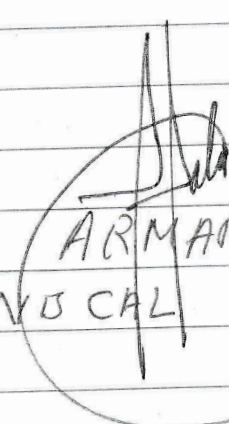
Siendo las 9:43 horas, se dio por concluido el acto de sustentación de la Tesis firmada por



los señores miembros del jurado
calificadores, en señal de conformidad.


Dr. JESÚS ALFREDOS CHACALTANA BARCIA
PRESIDENTE


Dr. EFRACCIO MAMANI FLORES
SECRETARIO


MSc. CARLOS ARMANDIS PELTIS BRAVO
VOCAL

CERTIFICADO DE SIMILITUD



Yo, MSc. CARLOS ARMANDO POLO BRAVO, en mi condición de asesor del bachiller BRAYAN YERALDYN CÁCERES OSNAYO, egresado de la Escuela Profesional de Física Aplicada (ESFI) de la Facultad de Ciencias (FACI) de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, quien sustentó la tesis denominada: **“TITANATO DE BARIO (BaTiO₃) DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAPA (CNMW) Y SU INFLUENCIA EN LA EFICIENCIA ENERGÉTICA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES”**, para obtener el título profesional de Licenciado en Física.

Habiendo cumplido con lo establecido en el reglamento de originalidad y de similitud de trabajo 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 8 %.

Por lo que, CERTIFICO LA SIMILITUD de la tesis indicada, la cual está expedita para continuar con los trámites para la obtención de título profesional, según corresponda consiguiendo la publicación en el repositorio institucional.



MSc. CARLOS ARMANDO POLO BRAVO
ASESOR DE TESIS
DNI: 00476069



Bach. BRAYAN YERALDYN
CÁCERES OSNAYO
DNI: 73691045

*A Cristo Jesús, por
su perfecta justicia,
que vive por la
infinita eternidad.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi asesor, MSc. Carlos Polo Bravo, responsable del proyecto “Desarrollo de películas delgadas de nanotubos de carbono/TiO₂ para mejorar la eficiencia de celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC)”, por su orientación y constante apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

Expreso también mi gratitud a la memoria del Dr. José Antonio Tiburcio Moreno, responsable del proyecto “Estudio de materiales ferroeléctricos (BiFeO₃ y Bi₂FeCrO₆) y su aplicación en celdas solares”, cuya dedicación y legado científico continúan siendo una inspiración.

Asimismo, agradezco al Dr. Jesús Plácido Medina Salas y al Mgr. Francisco Gamarra Gómez por el patrocinio y respaldo brindado a este trabajo dentro del proyecto “Estudio de la aplicación de la nanotecnología para la purificación del agua con arsénico en la región Tacna”.

De igual manera, deseo agradecer al MSc. Elisban Sacari por su orientación y apoyo en las técnicas de laboratorio, fundamentales para la realización de esta investigación.

Finalmente, extendiendo mi más sincero agradecimiento a mi familia por su confianza, apoyo incondicional y comprensión a lo largo de todo este proceso.

ÍNDICE GENERAL

Portada	Portada
Agradecimientos	II
Índice general	III
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	X
Lista de acrónimos	XI
Resumen	XIII
Abstract	XIV
Introducción	1
1 El problema de la investigación	2
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Formulación del problema	4
1.2.1 Problema general	4
1.2.2 Problemas específicos	4
1.3 Justificación de la investigación	4
1.3.1 Justificación práctica	4
1.3.2 Justificación teórica	4
1.3.3 Justificación metodológica	5
1.4 Objetivos de la investigación	5
1.4.1 Objetivo general	5

1.4.2	Objetivo específico	5
1.5	Hipótesis	6
1.5.1	Hipótesis general	6
1.5.2	Hipótesis específica	6
1.6	Operacionalización de las variables	6
1.7	Caracterización de las variables	7
1.8	Limitaciones	7
2	Fundamento Teórico	9
2.1	Antecedentes del problema	9
2.2	Celdas solares sensibilizadas por colorante	11
2.2.1	Eficiencia de las celdas solares sensibilizadas con colorante	13
2.3	Celdas solares de titanato de bario y nanotubos de carbono	14
2.4	Síntesis de nanopartículas	15
2.4.1	Método sol-gel	15
2.4.2	Método de co-precipitación	16
2.4.3	Funcionalización y dopaje de nanotubos de carbono	16
2.5	Técnica spin Coating	18
2.6	Caracterización de nanopartículas	19
2.6.1	UV visible	19
2.6.2	Termogravimetría (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	21
2.6.3	Espectroscopia Raman	21
2.6.4	Transformada de Fourier Infraroja (FTIR)	24
2.6.5	Espectrómetro de rayos X	25
2.6.6	Método Brunauer-Emmett-Teller	30
2.6.7	Simulador solar	30
3	Marco Metodológico	32
3.1	Síntesis de titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa	32
3.1.1	Materiales	32
3.1.2	Síntesis de Titanato de bario	32
3.1.3	Sensibilización de los nanotubos de carbono multicapa	33

3.1.4	Las síntesis de BaTiO ₃ @CNMW	34
3.1.5	Construcción de las celdas solares sensibilizas por colorante	34
3.2	Caracterización	35
3.2.1	Caracterización por TGA y DSC	35
3.2.2	Caracterización por Uv-visible	35
3.2.3	Caracterización por Raman	36
3.2.4	Caracterización por transformada infrarroja de Fourier	36
3.2.5	Caracterización por el método superficial BET	36
3.2.6	Caracterización por difracción de rayos X	38
3.2.7	Caracterización de las celdas solares	38
3.2.8	Caracterización por microscopia electrónica de barrido	38
3.3	Procesamiento y análisis de datos	38
3.3.1	Tratamiento de datos	38
4	Resultados	39
4.1	Resultados por UV visible	39
4.2	Resultados por Raman	40
4.3	Resultados por FTIR	41
4.4	Resultados por DXR	43
4.5	Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido	44
4.6	Microscopia electrónica de barrido y EDX	44
4.7	Área superficial	47
4.8	Simulador solar	48
5	Discusión	51
6	Conclusiones	59
	Referencias	60
	Anexo	73
A.	Rifinamiento Rietveld	74
B.	Ocupación de los átomos	77
C.	Celda unitaria	80

D.	Williamson-hall	82
E.	Evidencia Fotográfica	83
F.	Contantes elásticas	93
G.	Indices de Miller	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Partes de una celda solar sensibilizada por colorante de TiO ₂	12
Figura 2	Técnica spin Coating.	18
Figura 3	Modos vibracionales de la estructura del titanato de bario causado por la dispersión Raman.	23
Figura 4	Partes de un espectroscopio infrarrojo con transformada de Fourier.	25
Figura 5	Los planos cristalinos de una estructura cúbica.	27
Figura 6	Pasos para la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorante de titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.	33
Figura 7	Equipo DSC-TGA	35
Figura 8	Espectrómetro de UV visible	36
Figura 9	Espectrómetro raman	37
Figura 10	Espectrómetro de transformada de fourier FTIR	37
Figura 11	La absorbancia y la banda prohibida por el método Tauc-plot de las muestras de BaTiO ₃ @CNMW.	40
Figura 12	Espectroscopia Raman del Titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.	40
Figura 13	Espectroscopia transformada de Fourier infrarroja del titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.	41
Figura 14	Difracción de rayos X de titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.	45
Figura 15	Micrografia de las muestras de titanato de bario con nanotubos de carbono.	47
Figura 16	Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial y la absorción del N ₂	48

Figura 17	Comportamiento de las CSSCs de BaTiO ₃ @CNMW.	50
Figura 18	Comparación de espectroscopia Raman y FTIR de titanato de bario.	52
Figura 19	Descripción gráfica de las celdas CSSC de titanato de bario con nanotubos de carbono multicapa.	58
Figura 20	Refinamiento rietveld de BTO puro realizado en PANanalytical HighScore®.	74
Figura 21	Refinamiento rietveld de BTO con 3% de CNMW realizado en PANanalytical HighScore®.	74
Figura 22	Refinamiento rietveld de BTO con 6% de CNMW realizado en PANanalytical HighScore®.	75
Figura 23	Refinamiento rietveld de BTO con 10% de CNMW realizado en PANanalytical HighScore®.	76
Figura 24	Ocupación de los átomos en titanato de bario cúbico.	77
Figura 25	Ocupación de los átomos en titanato de bario ortogonal.	78
Figura 26	Ocupación de los átomos en titanato de bario tetragonal.	79
Figura 27	Celda unitaria de la fase cubica de titanato de bario.	80
Figura 28	Celda unitaria de la fase ortorombica de titanato de bario.	80
Figura 29	Celda unitaria de la fase tetragonal de titanato de bario.	81
Figura 30	Aproximación gaussiana de los resultados por DRX.	82
Figura 32	Muestras de titanato de bario con CNMW.	83
Figura 31	Método gráfico Williamson-hall.	84
Figura 33	Método Spin-coating para películas delgadas.	85
Figura 34	Películas delgadas de <i>b</i> BaTiO ₃	85
Figura 35	Películas delgadas de BTO/CNMW.	86
Figura 36	Secado a 90 °C de las películas delgadas de BTO/CNMW.	86
Figura 37	Muestras de nanopartículas de BTO/CNMW.	87
Figura 38	Proceso de calcinado de nanopartículas de BTO/CNMW.	88
Figura 39	Inmersión en colorante N719.	89
Figura 40	Proceso de medición del desempeño de las CSSC de BTO/CNMW.	89
Figura 41	CSSC de BTO/CNMW.	90
Figura 42	Indices de Miller de titanato de bario en fase cúbica.	93

Figura 43	Indices de Miller de titanato de bario en fase tetragonal.	94
Figura 44	Indices de Miller de titanato de bario en fase ortorombica.	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Operacionalización de la variable independiente.	7
Tabla 2	Operacionalización de la variable dependiente.	7
Tabla 3	Picos de la dispersión Raman del titanato de bario.	22
Tabla 4	Grupos funcionales FTIR del titanato de bario.	26
Tabla 5	Distancia entre planos cristalinos.	27
Tabla 6	Características ópticas del titanato de Bario con nanotubos de carbono.	42
Tabla 7	Características estructurales de titanato de bario con nanotubos de carbono.	46
Tabla 8	Resultados del análisis por EDX de las muestras.	48
Tabla 9	Características eléctricas de las celdas solares sensibilizadas por colorante de BaTiO ₃	49
Tabla 10	Ajuste por regresión lineal de la eficiencia de las muestras de BTO-CNMW.	56
Tabla 11	Trabajos previos del desempeño de DSSC con titanato de bario	57
Tabla 12	Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario.	87
Tabla 13	Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario con 3 % de CNMW.	91
Tabla 14	Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario con 6 % de CNMW.	91
Tabla 15	Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario con 10 % de CNMW.	92
Tabla 16	Cálculo de propiedades estructurales de CNMW.	92
Tabla 17	Las constantes elásticas.	93

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

α	Coeficiente de absorción del colorante
β_{hkl}	Semianchura de los picos de DRX
β_1	Punto de intersección de regresión lineal
β_2	Pendiente de regresión lineal
D_p	Diámetro de nanopartícula
ϵ	Absorción molar
ϵ	Microdeformaciones
η	Eficiencia
λ	Longitud de onda
λ_{abs}	Máxima longitud de onda absorbida
μl	Microlitro
σ	Estrés de la estructura
θ_D	Temperatura de Debye
E_{CB}	Banda de conducción
E_{hkl}	Módulo de Young
E_{VB}	Banda de valencia
E_g	Banda prohibida
h	Constante de Plank
J_{sc}	Densidad de corriente en circuito cerrado
k_b	Constante de Boltzmann
N719	Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)
V_{oc}	Voltaje en circuito abierto
BTO	Titanato de bario

c	Velocidad de la luz
CNMW	Nanotubos de carbono multicapa
CSSC	Celda solar sensibilizada por colorante
DRX	Difracción de rayos X
eV	Electronvoltio
FF	Factor de forma
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
hkl	Indice de Miller
ITO	Oxido de indio y estaño
mg	Miligramo
mM	Milimol
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
rpm	Revoluciones por minuto
RV	Razón volumétrica

RESUMEN

Esta investigación presenta el rendimiento de las celdas solares sensibilizadas por colorante de compuesto de titanato de bario en relación con 3 %, 6 % y 10 % de nanotubos de carbono multicapa, donde la celda de titanato de bario con 3 % de nanotubos de carbono multicapa presenta mejor eficiencia. Además, la caracterización por difracción de rayos X, UV visible, Raman y FTIR de las muestras con titanato de bario con nanotubos de carbono, da como resultado la fase cúbica del titanato de bario con un tamaño del cristalito de aproximadamente de 66,275 nm, los cambios en sus propiedades estructurales tienen efecto sobre el estrés de la estructura cristalina en relación directa con las concentraciones de nanotubos de carbono, además de un aumento en la absorción de la luz como principal propiedad óptica, también, la eficiencia de las celdas solares de titanato de bario con nanotubos de carbono presentas una relación directa con el tiempo de inmersión en colorante N719.

Palabras clave: Eficiencia de las celdas, estrés estructural, tamaño de cristalito, coeficiente de absorción.

ABSTRACT

This research presents the performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs) using barium titanate compounds in relation to 3 %, 6 %, and 10 % concentrations of multi-walled carbon nanotubes (CNMW). The barium titanate cell with 3 % CNMW exhibits the highest efficiency. Furthermore, characterization through X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectroscopy, Raman spectroscopy, and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy of the barium titanate samples with carbon nanotubes reveals the cubic phase of barium titanate with a crystallite size of approximately 66.275 nm. The changes in structural properties affect the stress on the crystal structure, which is directly related to the concentrations of carbon nanotubes. Additionally, there is an observed increase in light absorption, which is the primary optical property of interest. The efficiency of barium titanate solar cells with carbon nanotubes also shows a direct correlation with the immersion time in N719 dye.

Keywords: Cell efficiency, structural stress, crystallite size, absorption coefficient.

INTRODUCCIÓN

La acelerada preocupación por el cambio climático, asociado con el incremento de la temperatura global, ha provocado un cambio de paradigma hacia las fuentes de energías renovables con el fin de preservar el ecosistema. En este contexto, es fundamental dirigir los esfuerzos en la dirección correcta para mejorar las estrategias de producción y almacenamiento de energía. Una de las alternativas más prometedoras es la conversión de la radiación electromagnética en energía eléctrica limpia, como ocurre en las celdas solares sensibilizadas por colorante.

La producción de energía a través de celdas solares sensibilizadas por colorante ofrece ventajas significativas, como un bajo costo de producción y facilidad de fabricación en comparación con otros tipos de celdas solares. En esta investigación, nos proponemos evaluar el desempeño de las celdas solares sensibilizadas por colorante basadas en compuestos de titanato de bario con nanotubos de carbono multicapa. El objetivo principal es caracterizar las muestras de titanato de bario con nanotubos de carbono para determinar sus propiedades estructurales y ópticas.

Los constantes desafíos en la producción de energía eléctrica impulsan la necesidad de explorar y optimizar el rendimiento de estas celdas solares. En este estudio, se emplea la técnica de *spin coating* para la fabricación de películas delgadas de titanato de bario con nanotubos de carbono multicapa. La síntesis de nanopartículas de titanato de bario se realiza mediante la técnica sol-gel, y se utiliza un tratamiento de sensibilización con ácido nítrico para formar el dopaje de los nanotubos de carbono multicapa a las nanopartículas de titanato de bario, formando compuestos homogéneos que serán caracterizados por uv-visible, raman, FTIR, área superficial, SEM, difracción de rayos X y en términos de su rendimiento en celdas solares.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Planteamiento del problema

El cambio climático, ampliamente atribuida a la contaminación ambiental, ha generado un aumento generalizado en la temperatura global media en el año 2021 de aproximadamente $1,11 (\pm 0,13) ^\circ\text{C}$ en comparación con el periodo preindustrial de 1895 (Organization, 2022). Una de las principales fuentes de contaminación ambiental es la quema de combustibles para la generación de energía eléctrica, lo cual resulta en la emisión de gases de efecto invernadero (Khan, 2019). La causa principal del cambio climático es el aumento de la contaminación ambiental, provocando la pérdida de recursos naturales, un potencial colapso social a nivel mundial y una disminución en la calidad de vida promedio (Fang et al., 2019; Manisalidis et al., 2020; Herrington, 2021).

El crecimiento económico de los países emergentes incrementa la demanda de energía, ahora bien, existen diversas fuentes de energía, pero las energías renovables, en particular las celdas solares, representan una forma prometedora de abastecer parte de esta demanda energética a la par que se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero prácticamente a cero (Olabi & Abdelkareem, 2022). La transición de fuentes de energía basadas en carbono a energías renovables requiere el estudio de nuevos materiales para optimizar la producción de celdas solares. Entre las diferentes tecnologías de celdas solares, las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs, por sus siglas en inglés) ofrecen mejores prestaciones para su estudio debido a su facilidad de fabricación, bajo costo de los materiales y su menor impacto ambiental (Allwood, 2016; Karthick et al., 2019).

La fabricación de las celdas solares sensibilizadas por colorantes requieren la combinación de varios componentes, lo que implica una calibración precisa de las

propiedades físicas de cada material para su aplicación en condiciones ambientales normales. El intercambio de electrones dentro de la película delgada depende de la porosidad, el diámetro de las partículas y el transporte de electrones entre los nanoporos de la película delgada. Las celdas solares sensibilizadas por colorantes capturan la luz en los nanoporos del sustrato mediante la activación del colorante (Gong et al., 2017).

Adicionalmente, entre los sustratos más conocidos, destaca el titanato de bario, este material es atractivo para las aplicaciones de celdas solares sensibilizadas por colorante debido a su porosidad, propiedades ferroeléctricas y alta absorción electromagnética, lo que permite un mejor rendimiento en la captación de luz solar (Moghaddam & Mohammadi, 2017). El titanato de bario es un material cerámico dieléctrico con polarización espontánea y una mayor actividad piezoeléctrica a temperaturas superiores a la temperatura de Curie (Acosta et al., 2017). También, cabe a destacar que la síntesis del BaTiO_3 puede ser ecológica (Gomes et al., 2018). Además, otro material que ha ganado popularidad son los nanotubos de carbono (CN), que se destacan por ser buenos conductores de electricidad cuando están dopados (Earp et al., 2020). Así mismo, cuando el titanato de bario se recubre sobre los nanotubos de carbono, se ha observado que mejora su absorción electromagnética y disminuye su conductividad debido a la formación de dipolos (Jawaharram et al., 2014; Ni et al., 2015). En ese contexto, es importante investigar la relación entre la concentración de nanotubos de carbono combinados con titanato de bario para comprender mejor sus características físicas. Esto permitirá explorar sus posibles aplicaciones en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

En esta investigación, no ha encontrado información sobre celdas solares sensibilizadas por colorantes que utilicen nanotubos de carbono multicapa (CNMW, por sus siglas en inglés) con titanato de bario. Por lo tanto, este proyecto, se propone analizar las propiedades ópticas y estructurales de titanato de bario con nanotubos de carbono multicapa ($\text{BaTiO}_3/\text{CNMW}$) y explorar sus aplicaciones en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

1.2 Formulación del problema

1.2.1 Problema general

¿Cómo influenciará el dopaje de titanato de bario con nanotubos de carbono multicapa en la eficiencia energética de celdas solares sensibilizadas por colorante?

1.2.2 Problemas específicos

- ¿Cuál será la influencia de las propiedades ópticas del titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa en la eficiencia energética de celdas sensibilizadas por colorante?
- ¿Cuál será la influencia de las propiedades estructurales del titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa en la eficiencia energética de celdas sensibilizadas por colorante?

1.3 Justificación de la investigación

1.3.1 Justificación práctica

En el contexto actual de creciente demanda energética y preocupaciones ambientales, la búsqueda de fuentes de energía más limpias y eficientes es esencial. Las celdas solares sensibilizadas por colorante, han surgido como una alternativa prometedora a las tecnologías fotovoltaicas convencionales debido a su bajo costo, fácil fabricación. Sin embargo, para lograr un avance significativo en la eficiencia de las DSSCs, es necesario explorar nuevos materiales y técnicas. La combinación de titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa podría representar una innovación importante, mejorando la eficiencia energética y abriendo nuevas oportunidades en la energía solar.

1.3.2 Justificación teórica

El titanato de bario es un material con propiedades ferroeléctricas y dieléctricas notables, lo que sugiere que podría actuar como un excelente sustrato para mejorar la absorción de luz y la separación de cargas en las DSSCs. Además, los nanotubos de carbono multicapa (CNMW) tienen características electrónicas y mecánicas únicas que podrían mejorar la conductividad eléctrica y la transferencia de carga en el sistema. Comprender cómo la incorporación de CNMW en la matriz de BaTiO₃

afecta a la eficiencia energética de las celdas solares sensibilizadas por colorante es crucial desde una perspectiva teórica, ya que se explorarán las interacciones a nivel nanométrico y se revelarán los mecanismos fundamentales que respaldan las mejoras observadas.

1.3.3 Justificación metodológica

Para abordar esta investigación, se propone un enfoque metodológico que combine experimentos de síntesis, caracterización y evaluación de eficiencia energética. En primer lugar, se sintetizarán las muestras de titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa utilizando técnicas de deposición química y otros métodos de síntesis controlada. Posteriormente, se llevará a cabo una caracterización exhaustiva de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales resultantes mediante técnicas como microscopía electrónica, difracción de rayos X, Transformada de Fourier infrarroja (FTIR), espectroscopía UV-visible y espectroscopía Raman.

1.4 Objetivos de la investigación

1.4.1 Objetivo general

Determinar la influencia del dopaje de titanato de bario con nanotubos de carbono multicapa en la eficiencia energética de celdas solares sensibilizadas por colorante.

1.4.2 Objetivo específico

- Determinar y analizar la influencia de las propiedades ópticas del titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa en la eficiencia energética de celdas sensibilizadas por colorante.
- Determinar y analizar la influencia de las propiedades estructurales del titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa en la eficiencia energética de celdas sensibilizadas por colorante.

1.5 Hipótesis

1.5.1 Hipótesis general

El Titanato de bario (BaTiO_3) dopado con nanotubos de carbono multicapa (CNMW) a diferentes concentraciones influye en la eficiencia energética de celdas solares sensibilizadas por colorante.

1.5.2 Hipótesis específica

- Las propiedades ópticas del titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa influyen en la eficiencia energética de las celdas sensibilizadas por colorante.
- Las propiedades estructurales del titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa influyen en la eficiencia energética de las celdas sensibilizadas por colorante.

1.6 Operacionalización de las variables

Para el análisis y estudio preliminar, consideramos las siguientes variables.

Variable independiente

- Concentración del dopaje de nanotubos de carbono multicapa en titanato de bario.

Variable dependiente

- Eficiencia energética de celdas solares sensibilizadas por colorante.

1.7 Caracterización de las variables

Tabla 1

Operacionalización de la variable independiente.

Variable independiente	Indicadores	Indices
Concentración del dopaje de nanotubos de carbono multicapa en titanato de bario: Se refiere a las concentraciones de nanotubos multicapa añadidos al titanato de bario.	SEM DRX UV visible Raman AS FTIR	Micrografía Fase Cristalina Absorbancia Dispersión Porosidad Reflectancia

Nota. Difracción de rayos X (DRX), área superficial (AS), Transformada de Fourier infrarroja (FTIR), Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Tabla 2

Operacionalización de la variable dependiente.

Variable dependiente	Indicadores	Indices
Eficiencia energética de celdas solares sensibilizadas por colorante: Medir la corriente en corto circuito y el voltaje en circuito abierto de una celda sensibilizada por colorante para obtener su eficiencia.	VCA FF CCC n	mV Coeficiente mA Coeficiente

1.8 Limitaciones

A. Dispersión y Homogeneidad de los Nanotubos de Carbono: Lograr una dispersión uniforme y homogénea de los nanotubos de carbono multicapa en la matriz de titanato de bario puede ser un desafío. La falta de una distribución uniforme podría afectar negativamente las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, lo que podría influir en la eficiencia energética de las celdas solares.

- B. Dispersión de carga eléctrica en el sustrato:** La interacción entre los nanotubos de carbono multicapa y el titanato de bario podría generar interfaces con propiedades no deseables, como posibles puntos de acumulación de carga o dificultades en la transferencia de electrones. Esta limitación podría reducir la eficiencia de conversión de energía solar.
- C. Estabilidad a Largo Plazo:** Los nanomateriales pueden ser susceptibles a cambios estructurales o degradación con el tiempo debido a interacciones con el entorno o procesos físico-químicos. Evaluar la estabilidad a largo plazo de las celdas solares sensibilizadas por colorante con BaTiO₃ dopado y CNMW es esencial para determinar su viabilidad en aplicaciones prácticas.
- D. Complejidad de la Síntesis:** La síntesis controlada de BaTiO₃ dopado con nanotubos de carbono multicapa puede requerir condiciones específicas y pasos de procesamiento detallados. La complejidad del proceso de síntesis puede llevar a variabilidad en las propiedades de las muestras y dificultades en la reproducción de los resultados.
- E. Influencia del Colorante:** Las celdas solares sensibilizadas por colorante dependen en gran medida de la interacción entre el colorante y la superficie del material semiconductor. La influencia de la adsorción del colorante entre los nanoporos del semiconductor puede cambiar su eficiencia de conversión energética.
- F. Interferencia de Factores Externos:** Las mediciones de eficiencia energética en celdas solares pueden estar sujetas a variabilidad debido a factores ambientales, como la temperatura y la humedad. Estos factores externos pueden influir en los resultados y requerir cuidadosa consideración y control experimental.
- G. Comparabilidad de Resultados:** La comparación de los resultados de este estudio con investigaciones previas puede verse afectada por diferencias en las condiciones experimentales, las técnicas de caracterización utilizadas y otros factores. Asegurar la comparabilidad precisa puede ser un reto.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Antecedentes del problema

El titanato de bario (BaTiO_3 , BTO) fue descubierto durante la Segunda Guerra Mundial en cuatro países: Estados Unidos, Gran Bretaña, Rusia y Japón (Caballero, Fernández, Durán, & Moure, 1994). Su aplicación principal fue como sustituto de los condensadores de mica. El estudio de sus propiedades ferroeléctricas representó un avance significativo en áreas como la electrónica, la electro-óptica y la cerámica. El BaTiO_3 es un cristal de tipo perovskita, un material ferroeléctrico conocido por su alta constante dieléctrica y su elevado coeficiente piezoeléctrico. Estas propiedades se deben a la capacidad del BTO para albergar iones de diferentes tamaños en su red cristalina (Vijatovic Petrovic et al., 2018).

En Perú, Joel (2021) investigó la síntesis de titanato de bario utilizando precursores de peróxido de hidrógeno. El estudio concluyó que calcinando las nanopartículas de titanato de bario a elevada temperatura se incrementa la respuesta óptica no lineal en su fase tetragonal.

Por otro lado, los nanotubos de carbono (CNT) son cilindros formados por alótropos de carbono con dimensiones nanométricas (1 nanómetro es igual a la milmillonésima parte de un metro, 10^{-9} m). Fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima y han sido objeto de un intenso estudio debido a sus propiedades únicas, que superan a las de cualquier material conocido hasta entonces (Vargas, 2023).

Los nanotubos de carbono pueden ser de una sola pared (SWCNT) o de múltiples paredes (CNMW). Sus propiedades dependen de factores como el diámetro, el número de capas concéntricas y el ángulo de enrollamiento. Algunas de las propiedades destacadas de los nanotubos de carbono incluyen (Yoon et al., 2021; Morais, 2023):

- Alta resistencia mecánica y flexibilidad.
- Óptima conductividad eléctrica, más eficiente que los cables de cobre.
- Excelente conductividad térmica.
- Alta absorción de luz.

Los nanotubos de carbono tienen diversas aplicaciones potenciales (Harik, 2018):

- Componentes para baterías.
- Compuestos de polímeros para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales base.
- Pinturas de alta absorción de luz para uso en la industria automotriz y en pinturas de alta calidad.
- Diodos de efecto de campo para la electrónica.
- Textiles de alta resistencia.
- Sensores bioquímicos para aplicaciones biomédicas y agrícolas.

Estudios previos sobre el uso de nanotubos de carbono en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs), realizados por (Jang et al., 2004), han reportado una mejora significativa del 25 % en la densidad de corriente en circuito cerrado (J_{sc}) y una ligera mejora en el voltaje en circuito abierto (V_{oc}). En estos estudios, los nanotubos de carbono de capa simple (SWCNT) funcionalizados con ácido fueron recubiertos con dióxido de titanio nanocristalino (TiO_2) (Batmunkh et al., 2015). Esta mejora se atribuye a la reducción de la resistencia de las películas y a la facilitación del transporte de electrones dentro de la celda, permitiendo una transferencia más eficiente de los electrones fotogenerados al electrodo sin obstáculos en los límites de grano.

Además, se ha observado que los nanotubos de carbono tienen un rendimiento óptimo cuando se agregan en cantidades adecuadas al sustrato de TiO_2 . Esto se debe a la competencia por la captación de luz entre los nanotubos de carbono y las moléculas del colorante, lo cual influye en la adsorción de luz por parte del sensibilizador del colorante y puede reducir la eficiencia general de la célula solar (Yu, Fan, & Cheng, 2011).

Teniendo en cuenta estos antecedentes, surge la necesidad de investigar más a fondo el efecto de la concentración de nanotubos de carbono multicapa en el desempeño de las DSSCs. Esta investigación se centrará en caracterizar las propiedades físicas

de las celdas solares sensibilizadas por colorante de titanio de bario con nanotubos de carbono multicapa y evaluar cómo varía su desempeño en relación con la concentración de nanotubos de carbono multicapa utilizada. El objetivo es obtener un mejor entendimiento de la influencia de la concentración de nanotubos de carbono multicapa en las propiedades y eficiencia de las celdas solares, lo cual contribuirá al desarrollo y mejora de estos dispositivos fotovoltaicos.

2.2 Celdas solares sensibilizadas por colorante

Las células solares sensibilizadas por colorante (DSSCs) son dispositivos simples que se caracterizan por tener un fotoánodo formado por un óxido metálico semiconductor sensibilizado por un colorante. La capa semiconductor de huecos, que generalmente es TiO_2 , puede además incluir una capa mesoporosa de sustrato para adsorber el colorante. También poseen una capa con un electrolito y otra de platino (Hagfeldt et al., 2010). Estas celdas capturan la luz solar, cuando los fotones son absorbidos por el colorante, cambiando de estado.



El colorante excitado libera un electrón cuando está en contacto con la capa mesoporosa (cMp). Posteriormente, el electrón ingresa a la banda de conducción de TiO_2 para ser conducido hasta la capa conductora transparente, como se muestra en la Figura 1.

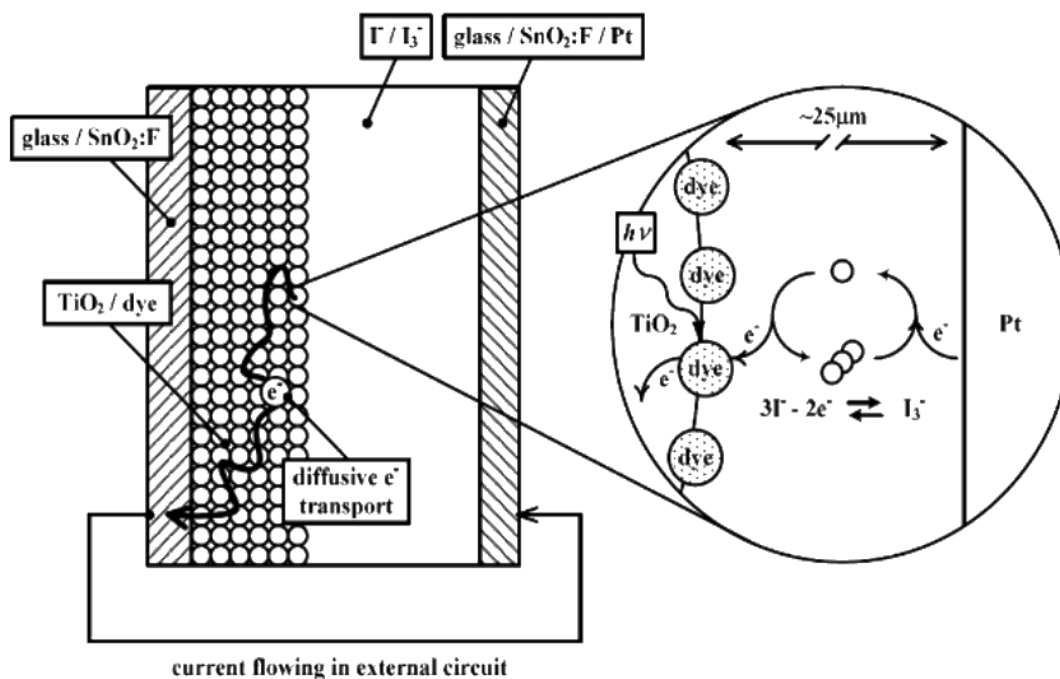


El colorante recupera su estado cuando recibe un electrón por parte del electrolito $\text{I}^- / \text{I}_3^-$, ecuación 3. El electrolito se dirige hacia el electrodo opuesto regenerándose en el proceso, según se muestra en la ecuación 4.



Figura 1

Partes de una celda solar sensibilizada por colorante de TiO_2 .



Nota. La CSSC esta compuesta generalmente de TiO_2 , un electrolito de yodo, una capa conductora transparente de ITO o FTO y un colorante

El colorante más comúnmente utilizado en las DSSCs es el di-tetrabutilamonio cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridilo-4,4'-dicarboxilato) de rutenio(II), conocido como N719. Este colorante presenta una amplia absorción en el espectro visible de la luz.

Otro componente básico son los electrodos, son vidrios transparentes recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) u óxido de indio y estaño (ITO). Las células solares sensibilizadas por colorante producen electricidad mediante el principio fotoeléctrico-químico. Están compuestas por colorantes, placas transparentes con electrodos y una película delgada, como en el caso del TiO_2 . El funcionamiento se puede observar en la Figura 1, donde los electrodos se encuentran en los extremos, el TiO_2 está unido con el colorante en la parte media izquierda y la capa electrolítica I^-/I_3^- se ubica en la parte derecha. Otro agente importante para fabricar células solares por colorante es el platino, que actúa como catalizador facilitando la reducción de las moléculas de colorante oxidado en el electrolito para que sean transferidas al sustrato conductor.

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (CSSC), producen electricidad por el principio foto-eléctrico-químico. Las CSSC están compuestas de colorantes, placas transparentes con electrodos y de una película delgada como es el caso del TiO_2 . El arquetipo de funcionamiento se puede observar en la Figura 1, donde los electrodos están en el extremo, en la parte medio izquierda está el TiO_2 unido con el colorante y en la parte derecha está la capa electrolítica, $\text{I}^- / \text{I}_3^-$.

2.2.1 Eficiencia de las celdas solares sensibilizadas con colorante

Donde la potencia de conversión de la eficiencia está dada por PCE , j_{sc} la densidad de corriente en cortocircuito, V_{dc} el voltaje de circuito abierto, FF el factor de forma y la intensidad de luz incidente I_0 (Freitag et al., 2017). En la siguiente expresión de la ecuación 5.

$$PCE = j_{sc} V_{dc} \frac{FF}{I_0} \quad (5)$$

El factor de forma se define como la razón entre la potencia real y la potencia de salida, y se calcula mediante la siguiente ecuación (Cole et al., 2019).

$$FF = \frac{V_{mpp} I_{mpp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (6)$$

Donde V_{mpp} y I_{mpp} son el voltaje y corriente máxima en el punto de máxima potencia, V_{oc} es el voltaje en circuito abierto, y I_{sc} es la corriente en circuito cerrado. Un factor de forma cercano a 1 indica baja entropía en la celda. Según (Maldon & Thamwattana, 2020), la densidad de corriente en cortocircuito se define mediante la siguiente ecuación:

$$J_{sc} = \frac{q D_0 n_{eq}}{d} \left. \frac{\partial n_{sc}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (7)$$

Donde q es la carga del electrón, n_{sc} es la densidad de portadores en cortocircuito cuando $V_{sc} = 0$ y D_0 es el coeficiente de difusión. Según Gong and Krishnan (2019) la densidad de corriente en cortocircuito se define mediante la siguiente ecuación:

$$J_{sc} = e_0 \int IPCE(\lambda) \Phi(\lambda) [1 - r(\lambda)] d\lambda \quad (8)$$

Donde $IPCE(\lambda)$ es la eficiencia de conversión de fotones incidente a electrones, indicando la proporción de cargas reunidas en los portadores respecto al número de fotones incidentes en la celda solar y $r(\lambda)$ es la pérdida de luz incidente en la celda. También, η_{LHE} es la eficiencia parcial de cosecha de luz, η_{inj} es la eficiencia de los electrones inyectados a la corriente y η_{CC} es eficiencia en recolección de carga.

$$IPCE(\lambda) = \eta_{LHE}(\lambda)\eta_{inj}(\lambda)\eta_{CC}(\lambda) \quad (9)$$

2.3 Celdas solares de titanato de bario y nanotubos de carbono

Las celdas solares sensibilizadas por colorante de titanato de bario muestran un incremento en la eficiencia máxima del 0.029 % cuando la célula tiene una concentración del 3 % de nanotubos de carbono multicapa y se sumerge en el colorante durante 24 horas. El aumento de la eficiencia se observa en relación con las horas de inmersión en el colorante. En la literatura, las células fabricadas con un compuesto de CNMW muestran el máximo rendimiento a concentraciones mínimas de CNMW. La aglomeración de CNMW conduce a la competencia con el colorante para la recolección de luz (Yu et al., 2011); como consecuencia, la resistencia al transporte de carga se incrementa y la electroconductividad de las capas nanoporosas impide la adsorción del colorante (T. Y. Lee, Alegaonkar, & Yoo, 2007). Las bajas concentraciones de CNMW pueden abrir vías de recombinación y reducir la impedancia y la resistencia de recombinación (Habisreutinger, Nicholas, & Snaith, 2017).

La J_{sc} en la muestra con CNMW esta directamente relacionada con el tamaño de los nanoporos en el sustrato de TiO_2 , definiendo sus propiedades conductoras, cuanto mayor sea la capacidad de conducción, significa que mejora el tiempo de recombinación en el transporte de carga. Otras revisiones de las celdas solares basadas en titanato de bario muestran eficiencias observadas en la tabla, indicando que la resistencia interna de un compuesto de titanato de bario con dióxido de titanio es alta (Sadikin, Rahman, & Umar, 2017a). Un mayor tamaño de grano en las nanopartículas puede afectar al contacto entre las capas internas, produciendo pérdidas en la recombinación electrón-hueco (Okamoto & Suzuki, 2014); la adición de la capa $BaTiO_3$ inhibe la recombinación de electrones en la capa TiO_2 (Okamoto

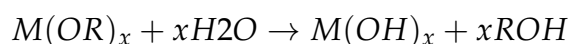
& Suzuki, 2015). Se utilizaron nanotubos de carbono como electrodos en CSSCs de ZnO para aumentar el área de las estructuras híbridas en relación con la densidad de corriente (Kilic, 2019).

2.4 Síntesis de nanopartículas

2.4.1 Método sol-gel

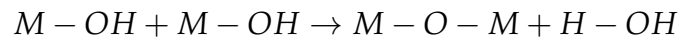
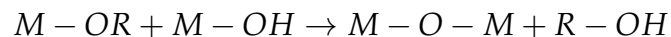
El proceso sol-gel implica la preparación de una mezcla precursora que se transforma en un material más sólido como resultado de la evaporación del solvente. Esta transformación de una solución gel en material cerámico se logra a temperaturas significativamente más bajas que las necesarias en el procesamiento tradicional. Esto se debe a que los precursores utilizados se mezclan a nivel molecular y pueden reaccionar mediante vías químicas para formar una red de enlaces característicos de los materiales cerámicos.

Los precursores pueden ser sales metálicas inorgánicas y alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$. Las moléculas de alcóxido existen como especies de bajo peso molecular, generalmente monómeros u oligómeros pequeños, dependiendo de los alcóxidos particulares utilizados, el solvente y otros factores. La polimerización de estas especies se produce a través de la hidrólisis de la especie $M-OR$ y reacciones de policondensación que involucran al grupo $M-OH$ resultante. El agua actúa como iniciador o gelificante y generalmente se agrega externamente. También puede generarse agua mediante reacciones de condensación, como la formación de ésteres mediante la condensación de ácidos carboxílicos y alcoholes. Ácidos o bases se utilizan como catalizadores para estas reacciones (Palmero, 2021). La reacción (completa) de los alcóxidos metálicos con agua proporciona la reacción de hidrólisis.



Durante este proceso, es fundamental tener un manejo adecuado en la manipulación, envasado y uso de alcóxidos metálicos. Incluso trazas de humedad son a menudo suficientes para provocar una prehidrólisis y una precipitación indeseable de hidróxidos. La síntesis procede mediante las siguientes reacciones

de condensación:



2.4.2 Método de co-precipitación

El método de coprecipitación, a menudo denominado análogo de estado sólido o una rama lateral del proceso sol-gel, es otra ruta química suave y eficiente para materiales de óxidos mixtos. Este método implica disolver los materiales de partida en un disolvente común y luego añadir un agente de precipitación para formar un sólido inorgánico homogéneo y de una sola fase. Posteriormente, el precipitado se puede descomponer a alta temperatura para producir el material de óxido mixto objetivo. La co-precipitación ayuda a mantener juntos los cationes necesarios en el medio de reacción y reduce la temperatura de descomposición, al igual que en el caso del proceso sol-gel. Los materiales de partida pueden ser sales metálicas simples que se disuelven fácilmente en agua u otros disolventes apropiados (Babooram, 2008).

2.4.3 Funcionalización y dopaje de nanotubos de carbono

La funcionalización de nanotubos de carbono con ácido nítrico y agua conduce a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno, como grupos carboxilo e hidroxilo, en la superficie del nanotubo. Durante el tratamiento con ácido nítrico, también puede incrementarse la superficie de los nanotubos, en esta etapa, los nanotubos de carbono se disuelven en una solución de ácido nítrico y agua, posteriormente, los nanotubos de carbono se lavan con agua desionizada puede mejorar su dispersión en soluciones acuosas (Fan, 2015). Además, el agua puede emplearse como disolvente para lavar los nanotubos de carbono con grupos carboxilo funcionalizados. Luego, estos nanotubos de carbono se someten a un proceso de secado (Worsley et al., 2009). Es crucial resaltar que los agentes dopantes ácidos pueden cargar positivamente sustratos como el dióxido de titanio y negativamente los nanotubos de carbono, generando una atracción electrostática entre ambos compuestos (Al Mayyahi et al., 2021). Asimismo, el ácido puede

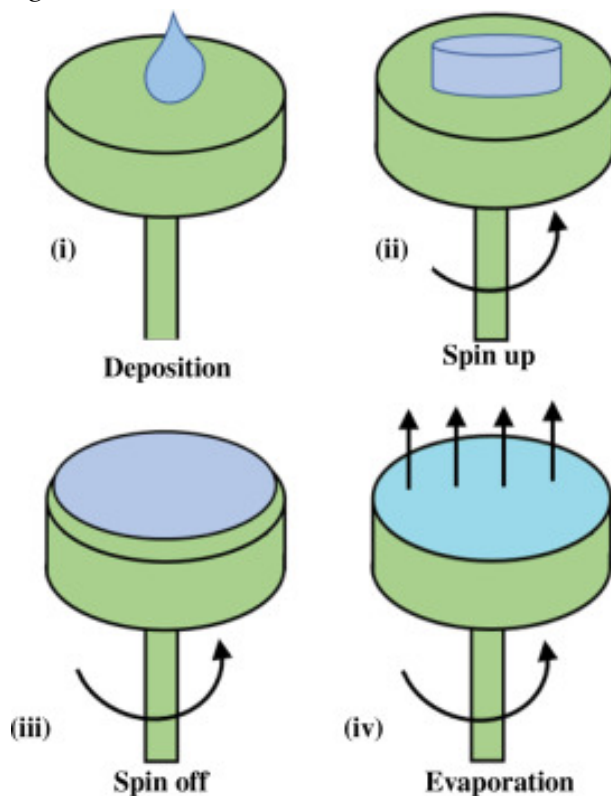
disolver la superficie de los nanocristales de titanato de bario, liberando iones con carga negativa y logrando el dopaje deseado en la superficie funcionalizada de los nanotubos de carbono multicapa (Ni et al., 2015).

La síntesis de las nanopartículas requiere elevadas temperaturas de calcinación para la formación de sus fases puras. La cinética de la evolución de los compuestos volátiles durante la calcinación muestra la descomposición de carbonatos, agua y otras impurezas excedentes de la síntesis de las nanopartículas. Esta descomposición ocurre en tres etapas de pérdida de masa, con la liberación de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. La correspondiente derivada de la curva en termogravimetría proporciona la velocidad de descomposición y es útil para evaluar con precisión las etapas de pérdida de masa. Las propiedades físicas de los cerámicos son muy sensibles a la densidad, la microestructura del material y el tamaño de las partículas (Loy et al., 2016; Pillai et al., 2008).

2.5 Técnica spin Coating

Figura 2

Técnica spin Coating.



Nota. i) Deposición, ii) spin on, iii) spin off y iv) evaporación. Fuente Yilbas et al. (2019).

La Técnica spin Coating se utiliza para la fabricación de películas finas, desarrollaron un recubrimiento transparente superhidrófobo. El spin coating se realiza en cuatro etapas, deposición, spin up, spin off y evaporación, como se muestra en la Figura 2. En la primera etapa, el material se deposita en la plataforma giratoria y, a continuación, se produce el spin up y el spin off en secuencia, mientras que la etapa de evaporación se produce a lo largo del proceso. La solución aplicada en el plato giratorio se distribuye mediante la fuerza centrífuga. La alta velocidad de centrifugación provoca el adelgazamiento de la capa. A esta etapa le sigue el secado de la capa aplicada. La evaporación uniforme del disolvente es posible gracias a la rápida rotación. Los componentes altamente volátiles se eliminan del sustrato debido a la evaporación o simplemente al secado y los componentes poco volátiles de la solución permanecen en la superficie del sustrato. El grosor de la capa

depositada se controla mediante la viscosidad de la solución de recubrimiento y la velocidad de rotación (Yilbas et al., 2019).

2.6 Caracterización de nanopartículas

Se describe las propiedades de las nanopartículas para esta investigación.

2.6.1 UV visible

La espectroscopia visible ultravioleta (UV) es un tipo de espectroscopia de absorción en la que la luz visible UV es absorbida por la molécula. La absorción de las radiaciones UV-visibles da como resultado la excitación de los electrones de niveles de energía más bajos a más altos. Las fuertes bandas de absorción UV-visible del se originan a partir de las transiciones, proporcionando información sobre la banda prohibida y también sobre el índice refracción (Pentassuglia et al., 2018).

La luz presenta energía de cuantización ($E = hf$), probablemente una parte se transforma en movimiento de cargas del material (absorbancia), otro grupo de fotones rebota hacia el exterior (reflectancia) produciendo los colores característicos del material en la macro-escala y existe la posibilidad que los fotones se conserven entre los nanocristales produciendo transmisión hacia otro medio (Transmitancia). El coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ es descrito como la capacidad del material cuando atenúa a la luz. Además, aun cuando es posible medir la cantidad de luz absorbida por la CSSC, se tiene la dificultad de determinar la fracción de luz que fue absorbida por el colorante, semiconductor o el electrolito. Por otro lado, si consideramos todo el sistema junto, se puede considerar como un medio homogéneo a grandes rasgos, considerando despreciable la dispersión de la luz dentro del material. La fracción de luz absorbida está dada por la siguiente ecuación (Gong & Krishnan, 2019).

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dx \quad (10)$$

Solucionando esta ecuación obtenemos.

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad (11)$$

También la absorbancia se puede definir como.

$$A_{abs} = -\ln \left[\frac{T(\lambda)}{I(\lambda) - R(\lambda)} \right] \quad (12)$$

Donde $T(\lambda)$ es la transmitancia, $R(\lambda)$ es la reflectancia e $I(\lambda)$ es la intensidad de la luz. De la ecuación 11 se deduce la ecuación 13 para x equivalente a 1 cm.

$$\alpha = 2,302 A_{abs} \quad (13)$$

La absorción de la luz produce por la excitación de los electrones en los niveles más altos, la banda prohibida (E_g) es la región que los electrones necesitan vencer para pasar desde la banda valencia (E_{VB}) hasta la banda de conducción (E_{CB}), esta banda de conducción presenta energía de afinidad electrónica, produciendo un potencial de ionización. Para un sistema neutro de N electrones, la brecha de banda prohibida se define como la diferencia de energía entre el potencial de ionización y las energías de afinidad de los electrones. La brecha de banda se refiere a la energía de excitación de la transición más baja permitida y, por tanto, se denomina brecha de banda óptica (Dittmer et al., 2019). El método Tauc plot permite encontrar la banda prohibida aplicando la ecuación 14, h es la constante de Plank, f la frecuencia de la luz incidente y n es el estado de transición, frecuentemente se usa 1/2 porque los semiconductores presentan una transición directa permitida entre sus bandas de energía a temperatura ambiente (Amtout & Leonelli, 1995; Qasrawi, 2006).

$$(\alpha hf) = (hf - E_g)^n \quad (14)$$

Las bandas de conducción y valencia se pueden calcular con la ecuación 15 y 16 respectivamente, donde E^C es la energía del electrón libre en el hidrógeno, electrodo normal de hidrógeno (NHE), es aproximadamente $4,7 eV$.

$$E_{CB} = \chi - E^C - 0,5 \cdot E_g \quad (15)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (16)$$

Para calcular la electronegatividad absoluta χ de una red con tres átomos, donde

χ_A, χ_B, χ_C son la primera energía de ionización de los elementos A, B, C ; también, a, b, c son el número de átomos de cada elemento en la red (Sansonetti & Martin, 2005).

$$\chi = \left[\chi(A)^a \cdot \chi(B)^b \cdot \chi(C)^c \right]^{1/(a+b+c)} \quad (17)$$

El índice de refracción mide la relación entre velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de transmisión de la luz dentro del material. se puede calcular mediante la ecuación 18 para semiconductores (Moss, 1985).

$$n^2 = 19,2 - 11,6 \ln(E_g) \quad (18)$$

2.6.2 Termogravimetría (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que la masa de una sustancia se monitorea como una función de la temperatura o el tiempo mientras el espécimen de la muestra se somete a un programa de temperatura controlada en una atmósfera controlada. La masa de la muestra se controla durante el experimento. Un gas de purga de la muestra controla el ambiente de la muestra. Este gas puede ser inerte o un gas reactivo que fluye sobre la muestra y sale a través de un escape.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta analítica eficaz para caracterizar las propiedades físicas de un polímero. La DSC permite determinar las temperaturas de fusión, cristalización y transición mesomórfica, así como los correspondientes cambios de entalpía y entropía, y caracterizar la transición vítrea y otros efectos que muestran cambios en la capacidad calorífica o un calor latente. Con los instrumentos DSC modernos, se dispone de un software que ayuda a determinar los puntos de fusión, la entropía y los valores de la capacidad calorífica (Schick et al., 2012).

2.6.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de espectroscopía vibratoria basada en la dispersión inelástica de la luz. Se fundamenta en el fenómeno que ocurre cuando la materia es irradiada por una fuente de luz monocromática. La muestra irradiada produce luz con una longitud de onda diferente a la de la fuente monocromática,

siendo esta diferencia causada por las vibraciones moleculares de la muestra.

Tabla 3

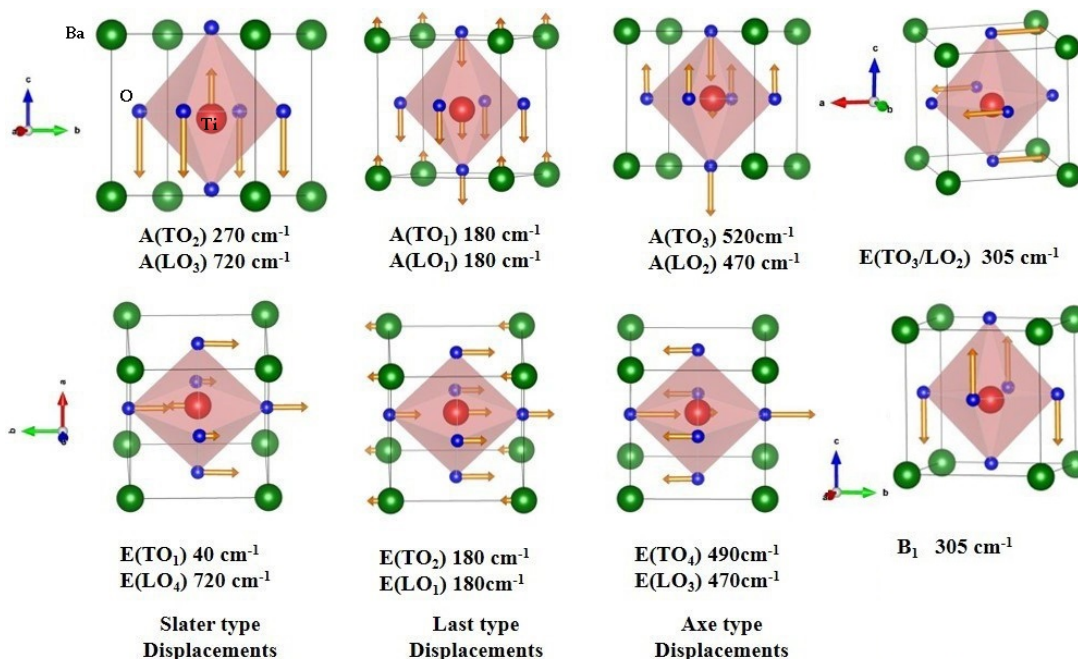
Picos de la dispersión Raman del titanato de bario.

Modos de vibración	Cristal de BTO	Referencias
E(TO1)	40	(Dwij et al., 2020)
E(TO), E(LO), E(TO2),E(LO1)	180	(Dwij et al., 2020; El Marssi et al., 2003)
A1(TO)	175	(El Marssi et al., 2003)
	178	(El Marssi et al., 2003)
A(TO1),A(LO1)	180	(Dwij et al., 2020)
	185	(El Marssi et al., 2003)
A1(TO),A(TO2)	270	(Dwij et al., 2020; El Marssi et al., 2003)
	275	(El Marssi et al., 2003)
	280	(El Marssi et al., 2003)
E(TO+LO), E(TO3), E(LO2)	305	(Dwij et al., 2020; El Marssi et al., 2003)
	308	(El Marssi et al., 2003)
	310	(El Marssi et al., 2003)
B1(TO)	305	(El Marssi et al., 2003)
	308	(El Marssi et al., 2003)
E(LO)	463	(El Marssi et al., 2003)
E(LO3),A(LO2)	470	(Dwij et al., 2020)
E(TO),E(TO4)	490	(Dwij et al., 2020; El Marssi et al., 2003)
	498	(El Marssi et al., 2003)
	518	(El Marssi et al., 2003)
A1(TO)	515	(El Marssi et al., 2003)
	517	(El Marssi et al., 2003)
A(TO3)	520	(Dwij et al., 2020)
A1(LO), A(LO3),E(LO4)	720	(Dwij et al., 2020; El Marssi et al., 2003)
	725	(Dwij et al., 2020)
E(LO)	715	(Dwij et al., 2020)
	722	(Dwij et al., 2020)

Cuando la luz incide en el material con una energía cuantizada, se producen dos tipos de dispersión: elástica (Rayleigh) e inelástica (Raman). El efecto Raman implica la dispersión inelástica de la luz en un medio óptico, depositando simultáneamente energía en un estado excitado del medio. Como resultado, la luz dispersada tiene una energía fotónica reducida por la energía depositada en el medio y, consecuentemente, una frecuencia diferente.

Figura 3

Modos vibracionales de la estructura del titanato de bario causado por la dispersión Raman.



Nota. Los modos de vibración de la estructura de titanato de bario (Dwij et al., 2020).

Los fenómenos de dispersión de la luz pueden describirse clásicamente en términos de radiación electromagnética (EM) producida por dipolos oscilantes inducidos en la molécula por los campos electromagnéticos de la radiación incidente. La dispersión Rayleigh se produce cuando el tamaño de grano es menor que la longitud de onda incidente. Además, se produce una pequeña cantidad de luz dispersada inelásticamente, conocida como dispersión Raman. El momento dipolar inducido es resultado de la polarización molecular, donde la polarización es la deformabilidad de la nube de electrones alrededor de la molécula por un campo eléctrico externo (Larkin, 2018).

En la fase romboédrica del BaTiO₃, el modo A(TO₂) se produce a ≈ 220 cm⁻¹. También se pueden identificar las paredes de dominio romboédricas a temperatura ambiente mediante la observación del modo A(TO₂) a ≈ 210 cm⁻¹ y una característica a 560 cm⁻¹. Estos rasgos adicionales, considerados como sello distintivo de los desplazamientos Ti-O en los octaedros de oxígeno a lo largo de las direcciones (111), se encuentran dentro de los dominios de los ejes a y c

(Figura 3). Estas características están asociadas a la distorsión romboédrica local y permanecen presentes en la fase cúbica cuando se alcanza la temperatura de Curie (T_c), mientras que el modo a 520 cm^{-1} , asociado a la distorsión tetragonal, desaparece.

La Figura 3 muestra el movimiento de los átomos de titanio dentro de la estructura cristalina del titanato de bario, en relación con los modos de vibración de la Tabla 3. La hibridación Ti-O determina el grado de descentrado y, en consecuencia, la polarización que muestran los titanatos. Además, los átomos de Ti se mueven de forma opuesta a las jaulas de oxígeno, estando fuera de fase con el centro de la red de BaTiO_3 . El modo Raman $E(\text{TO}_3)+B_1$, que aparece a 305 cm^{-1} , se ha asociado a las fases ferroeléctricas.

La espectroscopía Raman proporciona información valiosa sobre la estructura cristalina y las propiedades vibracionales del BaTiO_3 , lo que la convierte en una herramienta esencial para el estudio de materiales ferroelectricos y sus aplicaciones en la ciencia de materiales y la física de la materia condensada.

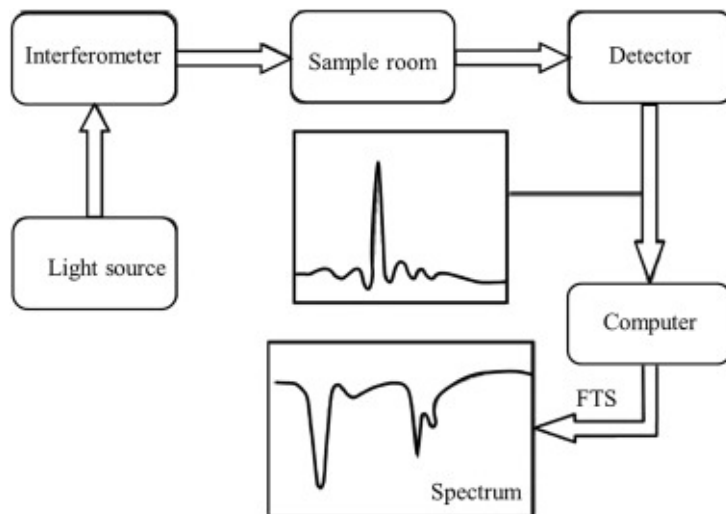
2.6.4 Transformada de Fourier Infraroja (FTIR)

El FTIR es una herramienta muy factible para la caracterización de la superficie de las nanopartículas. En condiciones específicas, se puede determinar la composición química de la superficie de las NPs y, además, se pueden identificar los sitios reactivos de la superficie responsables de la reactividad superficial. La espectroscopia FTIR es una técnica utilizada para identificar los grupos funcionales característicos a partir de las bandas espectrales que permiten conocer la conjugación entre el nanomaterial y las biomoléculas adsorbidas. El espectro FTIR está formado por picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibración entre los enlaces de los átomos de la nanopartícula. El FTIR es una técnica excelente para el análisis cualitativo; la intensidad del pico es una indicación directa de la naturaleza de los materiales presentes (Torres-Rivero et al., 2021).

La técnica FTIR proporciona directamente información sobre la estructura molecular mediante un análisis de las vibraciones fundamentales basadas en cristales y moléculas; análisis cuantitativo de las propiedades químicas de las sustancias en las inclusiones; y la identificación de compuestos orgánicos,

Figura 4

Partes de un espectroscopio infrarrojo con transformada de Fourier.



Nota. La computadora transforma la señal fuente por transformada de Fourier.

minerales y componentes sólidos en las muestras. Ninguno de los dos métodos puede determinar la composición de sustancias monoatómicas o gases raros.

El FTIR consta de una consola óptica de infrarrojos y un ordenador. La Figura 4, muestra la estructura del FTIR. La parte principal de la consola óptica de infrarrojos, consta de una fuente de luz infrarroja, un diafragma, un interferómetro, una cámara de muestras, un detector, espejos infrarrojos, un láser de helio-neón y un circuito de control y una fuente de alimentación (Wen et al., 2021).

Kane et al. (2018) y Paswan et al. (2021) calcularon la temperatura Debye con la siguiente ecuación 19, donde h es la constante de Plank, k_{β} es la constante de Boltzmann, c es la velocidad de la luz, v_1 y v_2 son dos picos de la espectroscopia FTIR.

$$\theta_D = \frac{hc}{k_{\beta}} \cdot \left(\frac{v_1 + v_2}{2} \right) \quad (19)$$

2.6.5 Espectrómetro de rayos X

Esta técnica utiliza los rayos X, donde su longitud de onda es aproximadamente de 5 nm a 25 nm, esta radiación monocromática interactúa con los átomos del sólido produciendo patrones de dispersión únicos para cada componente, esto es posible por la interferencia constructiva de las ondas electromagnéticas cuando tienen contacto con los átomos del sólido. Esta radiación es producida cuando los electrones colisionan con un objetivo a base de molibdeno, cobalto, cobre o hierro.

Tabla 4*Grupos funcionales FTIR del titanato de bario.*

Rango (Cm-1)	Tipos de vibración	Grupos funcionales
3550—3200	flexion	O—H vibracion
2854—2926	estiramiento	Grupo metil
2855—2975	flexion	Ciclo alcano
1432—1621	estiramiento	Grupo de anillos aromaticos
1150—911	estiramiento	C—O—C grupo
858—733	flexion	C—H grupo
550—690	flexion	C—Cl grupo
1150—911	estiramiento	C—O—C grupo
858—733	flexion	C—H grupo
550—690	flexion	C—Cl grupo

Nota. Se muestra los grupos funcionales y los tipos de vibración en relación con el rango de número de onda (Eze et al., 2023)

Con esta técnica es posible identificar las fases cristalinas y la orientación de los planos cristalinos de las nanopartículas. Además, se determina la pureza de las muestras, si las impurezas son cristales y si estas pueden dispersar los rayos x, también se puede medir las tensiones entre los planos cristalinos, el estudio de texturas entre granos de un cristalito. Los cristales son arreglos entre átomos donde los niveles de energía de las capas electrónicas influyen en su conductividad y en sus propiedades ópticas. Estos arreglos se conocen como la red de Bravais, son 14 tipos de celdas unitarias. Estas celdas se pueden transformar en un espacio de Fourier que se denomina el espacio de la red recíproca. La ley de Bragg, relaciona el ángulo de difracción con la densidad del pico, esto permite conocer los parámetros de red y las posiciones dentro de los átomos de cada celda, la ecuación 20, θ representa el ángulo de refracción, λ longitud de onda, la distancia entre los planos cristalinos (d_{hkl}), se muestra en la tabla 5, en relación con los índices de Miller del sistema cristalino del titanato de bario (Figura 5).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (20)$$

Figura 5

Los planos cristalinos de una estructura cúbica.

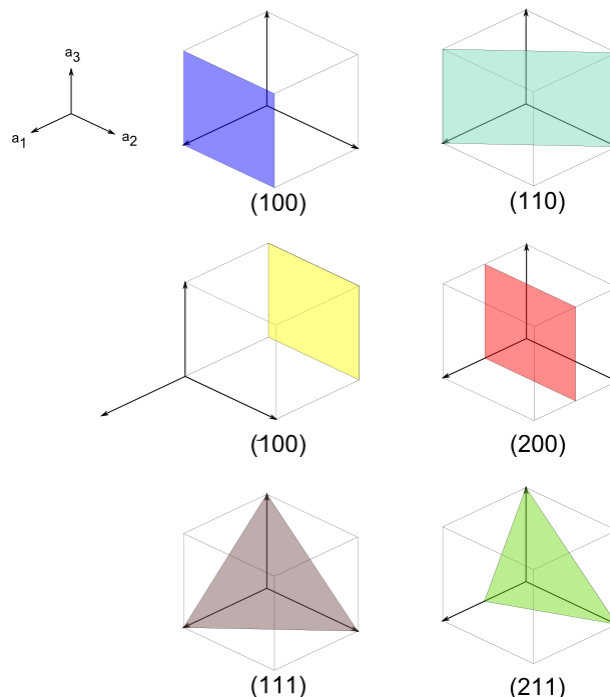


Tabla 5

Distancia entre planos cristalinos.

Sistema cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cúbica	$d^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Análogamente, el tamaño de los cristalitas (D) se calcula con la fórmula de Scherrer (ecuación 21), donde la constante β es la semianchura en los picos de los ángulos 2θ , se obtiene mediante ajuste gaussiano (FWHM), $\lambda = 1,5406$ nm es la longitud de onda incidente y k es una constante de valor aproximado a 0,9 (Yasmeen et al., 2019).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} \quad (21)$$

La microdeformación (ϵ) y el coeficiente de estrés (σ) se calcula mediante la ecuación de Williamson-Hall (23), la microdeformación está causado generalmente por movimientos de dislocación de la estructura, la densidad de dislocación (δ)

está resultado con las imperfecciones en la superficie de grano y con el coeficiente de estrés con que están sometidos la estructuras unitarias ($\epsilon = \sigma / E_{hkl}$), donde las constantes de rigidez elástica C_{11} , C_{22} y C_{44} del titanato de bario en fase cúbica a 0 °C son 267,5, 154,3 y 121,3, respectivamente, para calcular el módulo de Young E_{hkl} (Renu, 2014; Paswan et al., 2021; Bindu & Thomas, 2014).

$$\epsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \cdot \tan(\theta)}, \text{ además } \delta = \frac{1}{D^2} \quad (22)$$

$$\beta_{hkl} \cdot \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{D} + 4 \frac{\sigma}{E_{hkl}} \sin(\theta) \quad (23)$$

El módulo de Young E_{hkl} de la estructural está relacionado con sus constantes elásticas S_{ij} , de la siguiente manera.

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 0,5 \cdot S_{44}) \left(\frac{h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right) \quad (24)$$

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{11}+C_{12}}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+C_{12})} \\ S_{12} &= \frac{-C_{11}}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+C_{12})} \\ S_{44} &= \frac{1}{C_{14}} \end{aligned} \quad (25)$$

En la red recíproca, los k' y k , son los vectores de onda reflejados e incidentes respectivamente y la diferencia es dado por $\Delta k = k' - k$, cuando se cumple simultáneamente estas tres ecuaciones.

$$\begin{aligned} \mathbf{a} * \Delta k &= 2\pi h \\ \mathbf{b} * \Delta k &= 2\pi k \\ \mathbf{c} * \Delta k &= 2\pi l \end{aligned} \quad (26)$$

$$\Delta k = hA - kB + lC \quad (27)$$

$$A = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{v}; B = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{v}; C = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{v} \quad (28)$$

Donde los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , son los vectores primitivos de la estructura cristalina, $v = \mathbf{a} * \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ es el volumen de la red, el espacio recíproco de la red es.

$$G = hA + kB + lC \quad (29)$$

Los puntos de red ρ_i , conformado por cada elemento entero que conforma la red cristalina, está relacionado con la siguiente expresión.

$$\rho_j = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (30)$$

La intensidad de la difracción de rayos X es proporcional al cuadrado del factor de estructura S_G .

$$S_G = \sum_j f_j e^{(-i\rho_j \cdot G)} \quad (31)$$

Refinamiento Rietveld con HighScore®

El software HighScore® puede identificar las fases de los cristales con un análisis cualitativo de las intensidades de difracción, mediante la base de datos cristalográfica conocida como COD (Vaitkus et al., 2023). El software puede realizar refinamiento Rietveld, este método permite determinar los parámetros posicionales y térmicos a partir de los datos de DRX de las nanopartículas, incluso cuando los picos de difracción no están bien separados en el patrón registrado. El análisis de Rietveld no es un método de solución de estructuras y solo puede aplicarse cuando se conocen las dimensiones de las celdas y el grupo espacial y cuando existe un modelo razonable para la estructura.

El refinamiento Rietveld en HighScore® presenta índices de concordancia, con las siguientes características. (Speakman, 2012; Toby, 2006).

- $R_{expected}$ es una evaluación estadística del ruido de los datos. Un $R_{expected}$ más pequeño indica datos de mejor calidad.
- $R_{profile}$ es la diferencia residual entre los gráficos observados y los calculados.
- El perfil R ponderado (R_{wp}) utiliza una función de ponderación para poner más énfasis en un buen ajuste entre los puntos de datos de alta intensidad y menos énfasis en los puntos de datos de baja intensidad, un ajuste bueno (R_{wp}) debe ser inferior al 10.
- El ajuste de bondad (GOF) debe ser inferior a 4, para considerarse válido, además, es equivalente a $GOF^2 = \chi^2$.

2.6.6 Método Brunauer-Emmett-Teller

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) fue diseñado para medir directamente el área superficial específica (SSA) y el tamaño de los poros de las muestras en polvo en condiciones de alto vacío. En un análisis BET típico, la superficie de los nanomateriales se determina a partir del volumen de gas N_2 adsorbido en los poros de las nanopartículas. Las mediciones de la superficie se basan en la adsorción de moléculas de gas en capas infinitas sin interacción entre capas. Mediante la recopilación de datos de la isoterma de fisioadsorción, que es la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión de equilibrio, se pueden aplicar métodos para obtener las características de los nanoporos (Palchoudhury et al., 2015).

El área de la superficie es un parámetro crucial para optimizar el uso de materiales porosos en muchas aplicaciones. Sin embargo, debido a la naturaleza compleja de los materiales microporosos y mesoporosos, no se puede esperar que una sola técnica experimental proporcione una evaluación del área de superficie absoluta. Según Dubois et al. (2011) el área superficial estaría relacionado con el diámetro de las nanopartículas (D) y la densidad (ρ). Las áreas superficiales específicas para diferentes fracciones de tamaño de los minerales se determinan mediante la adsorción de gases.

$$SSA = \frac{6}{\rho D} \quad (32)$$

2.6.7 Simulador solar

Los simuladores solares desempeñan un papel importante en el desarrollo, las pruebas y la clasificación de los colectores solares y otros equipos que utilizan la radiación solar para su funcionamiento. Las pruebas al aire libre en condiciones ambientales naturales representan la realidad, en ese sentido, son una circunstancia ideal. Sin embargo, la intensidad de la radiación solar incidente, el ángulo de incidencia, el albedo, la temperatura ambiental y las velocidades del viento varían tanto y tan rápidamente en relación con las constantes de tiempo, que rara vez se cumple el requisito científico de la repetibilidad. Por lo tanto, es poco práctico realizar pruebas en el exterior para cumplir con las condiciones de prueba especificadas. Estas dificultades son considerables, incluso en lugares como los desiertos abiertos, seleccionados para este fin. Se convierten casi en

un impedimento en muchos lugares en los que es habitual encontrar nubes intermitentes, bajas intensidades solares en invierno, albedo variable debido a una cubierta de nieve irregular o a la deposición de escarcha durante la noche (Hooper & Brunger, 1984). El objetivo principal de la tecnología de simulación solar es producir una iluminación que se aproxime a la luz solar natural con 100 mW/cm², cuando la masa de aire global alcanza **AM 1,5 G**, para proporcionar una instalación de prueba interior controlable en condiciones de laboratorio. Un simulador solar tiene una fuente de luz que está diseñada para ofrecer una intensidad y una composición espectral similares a las de la luz solar natural.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 Síntesis de titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa

La siguiente síntesis de titanato de bario dopado con nanotubos de carbono, se empleo materiales de alta pureza y siguiendo una ruta cuidadosamente.

3.1.1 Materiales

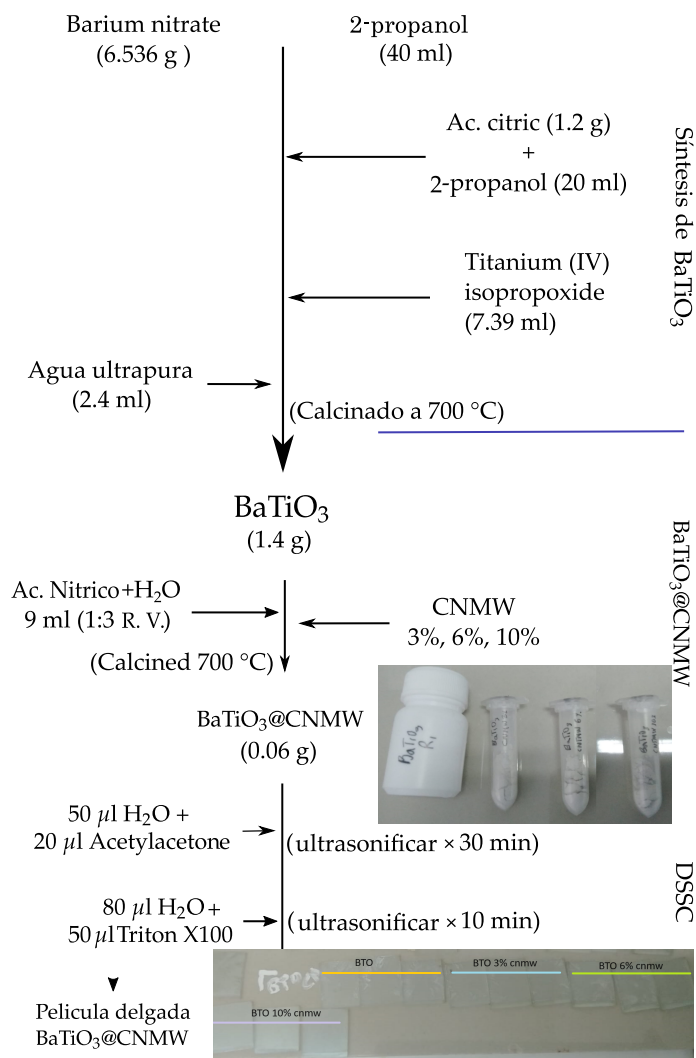
Los materiales precursores empleados fueron para la síntesis de titanato de bario dopado con nanotubos de carbono, son los siguientes: Nitrato de bario (ENSURE ACSS, 99 %), ácido cítrico (SIGMA ALDRICH, 99 %), 2-propanol, tert-butanol, ácido acético (glacial), acetonitrilo, acetilacetona y triton X-100 obtenidos del fabricante Merk, los Nanotubos de carbono multicapa (98 %, 6-13 nm × 2,5-20 μm), Chloroplatinic (8 % H₂O), Titanio(IV) isopropóxido obtenidos del fabricante Sigma-Aldrich, (N719 dye, 95 %), Iodolyte HI-30 obtenidos del fabricante Solaronix, El ITO glass (10 Ω/□) obtenidos del fabricante Dongguan Saida Glass, Agua ultrapura (23 MΩcm) fue obtenido del laboratorio CERN de la UNJBG.

3.1.2 Síntesis de Titanato de bario

Para la solución A, se agregó 6.536 g de nitrato de bario Ba(NO₃)₂ en 40 ml de 2-propanol por 12 horas en un agitador magnético, después en la solución B se mezcló 1,253 g de ácido cítrico y 20 ml de 2-propanol por 30 minutos, luego se mezcló la solución B en A, se dejó agitar por 30 minutos, luego se agregó 7,390 ml de isopropóxido de titanio gota a gota y 2.4 ml de agua desionizada, se llevó a secar por 12 horas a 60 °C, luego se calcinó a 800 °C por 2 horas, con una subida constante de temperatura de 5 °C/minuto.

Figura 6

Pasos para la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorante de titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.



Nota. Estos pasos constan de tres etapas, empezando con la síntesis de titanato de bario, luego la adición de nanotubos de carbono multicapa y por último la fabricación de las celdas.

3.1.3 Sensibilización de los nanotubos de carbono multicapa

En la sensibilización, se agregó 0,3 g de nanotubos de carbono en un vaso precipitado en una solución de 20 ml de agua desionizada y ácido nítrico (3:1 % V), la mezcla anterior se fue ultrasonificada por 30 minutos, luego se lavó hasta alcanzar pH neutro y después se secaron los nanotubos sensibilizados a 50 °C por 12 horas.

3.1.4 Las síntesis de BaTiO₃@CNMW

Se agregó 1.4 g de titanato de bario en 0.042 g (3 %), 0.085 g (6 %) y 0.143 g (10 %) de nanotubo de carbono multicapa sensibilizado en cada muestra, luego se disolvió 9 ml solución de ácido acético y agua desionizada (1:2 razón volumen) para cada muestra, se agitó a 500 rpm por 2 horas hasta uniformizar los nanotubos de carbono multicapa. Después cada muestra se secó a 50 °C en placas petri por 12 horas, terminado el secado cada muestra fue llevada a molienda suave en un mortero de ágata por 20 minutos hasta la formación de polvos finos. Luego, cada muestra se calcinó a 700 °C por 2 horas, con un incremento constante de temperatura de 5 °C/minuto.

3.1.5 Construcción de las celdas solares sensibilizas por colorante

En primer lugar, se lavaron vidrios ITO de 1 cm² en agua ultrapura y 2-propanol, posteriormente, se depositaron 15 μl de solución *b*TiO₂ sobre el vidrio ITO a 4000 rpm en spin coating durante 15 segundos; donde, *b*TiO₂ es una solución de 30 mM de isopropóxido de titanio (IV) y 2-propanol; además, 15 μl del contraelectrodo de la solución de platino, se compone de cloroplatino y 2-propanol (1: 5); la solución de platino se depositó sobre las placas de ITO su recubrimiento por centrifugación a 4000 rpm durante 15 segundos, los vidrios conductores de ITO con el *b*TiO₂ y el platino se sometieron a un proceso de secado a 100 °C durante 30 minutos, posteriormente, se calcinaron a 300 °C durante 1 hora. Por otro lado, a 0,06 g de cada muestra de BaTiO₃@CNMW se añadieron 50 μl de H₂O y 20 μl de acetilacetona a cada muestra en eppendorf, se ultrasonificó durante 30 minutos a máxima potencia, posteriormente, se añadieron 120 μl de solución de Triton X100 y H₂O (1:4) y se ultrasonificó durante 10 minutos. Después, 15 μl de cada solución del proceso anterior se depositaron en las placas de ITO con *b*TiO₂ a 3000 rpm durante 10 segundos y 5000 rpm durante 30 segundos, las muestras se secaron a 90 ° C durante una hora, finalmente se calcinó a 500 °C durante 30 minutos.

Por último, las películas delgadas de ITO/*b*TiO₂/BaTiO₃@CNMW fueron inmersas en 300 ml de solución con colorante; compuesta por 0,3 mM de N719 en tert-butanol y acetonitrilo (1:1); fueron inmersas durante 5, 10 y 24 horas. Las placas de sumergidos en colorante y el contraelectrodo de platino se colocaron juntas y de forma opuesta a manera de sandwich, con un espacio libre de 1 mm para

Figura 7

Equipo DSC-TGA



conectar los electrodos y se añadieron 10 μl de electrolito de yodo entre las capas, luego se procedio a medir su desempeño en el simulador solar.

3.2 Caracterización

La muestra de BaTiO_3 se caracterizó con los instrumentos de los laboratorios en las instalaciones de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, calibrados previamente, para la recolección de datos.

3.2.1 Caracterización por TGA y DSC

TGA/DSC de TA instruments Para la caracterización térmica del titanato de bario se usó TGA-DSC SDT650 (TA Instruments), mostrado en la figura 7. Este equipo permite realizar análisis termogravimétrico de las muestras de titanato de bario, para determinar su temperatura de calcinación.

3.2.2 Caracterización por Uv-visible

La caracterización de las propiedades ópticas por UV visible, se usó el espectrómetro evolution 220 pro, aplicando un barrido de 200 nm a 1100 nm de longitud de onda del láser incidente (Figura 8). Este equipo se encuentra ubicado

Figura 8

Espectrómetro de UV visible



Nota. Este equipo mide la absorbancia y la reflectancia de la muestra en laboratorio de la UNJBG (NanoLab)

3.2.3 Caracterización por Raman

En la caracterización por raman se utilizó el espectrómetro maya 2000 pro (Figura 9), permite caracterizar los modos de vibración de estructura cristalina del titanato de bario dopado con nanotubos de carbono, desde 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , con un láser de 570 nm de longitud de onda.

3.2.4 Caracterización por transformada infrarroja de Fourier

La caracterización de transformada infrarroja de Fourier de las muestras se usó el equipo de espectroscopía infrarroja BRUKER, modelo INVERIO R, con reflexión ATR, para medir los espectros entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} con una resolución de $1,928\text{ cm}^{-1}$ en cada paso.

3.2.5 Caracterización por el método superficial BET

La caracterización del area superficial de las muestras, se realizó con el método Brunauer- Emmett-Teller (BET), donde se trabajó con el equipo Micromeritics

Figura 9

Espectrómetro raman



Nota. Este equipo esta compuesto por dos partes uno es el laser y otro es el contador de pulsos

Figura 10

Espectrómetro de transformada de fourier FTIR



Nota. Este equipo esta compuesto por dos partes uno es el laser y otro es el contador de pulsos

gemini VII, para medir su area superficial, previamente, las muestras fueron desgasificadas con el equipo FlowPrep 060 a 400 °C en una atmosfera de nitrógeno.

3.2.6 Caracterización por difracción de rayos X

El difractorómetro Aeris de Panalitical, caracterizó las muestras de titanato de bario con nanotubos de carbono, el equipo cuenta con un ánodo de Cu y una longitud de onda de 1,540598 Å, con un ángulo de barradura 2θ de 20° a 80°.

3.2.7 Caracterización de las celdas solares

La caracterización de las celdas solares por colorante de las muestras de titanato de bario con nanotubos de carbono se realizó con el simulador solar PTS-2-IQE de la marca Sciencetech, el equipo se calibró previamente a 1,5 AM con una celda de silicio estandarizada.

3.2.8 Caracterización por microscopia electrónica de barrido

La micrografía de las muestras y el análisis de disipación de energía de rayos X (EDX, por sus siglas en ingles) se realizo con el equipo quattro S de la marca Thermofisher, el equipo caracterizó la composición de las muestras y realizó micrografia.

3.3 Procesamiento y análisis de datos

3.3.1 Tratamiento de datos

El tratamiento de datos se usará los siguientes programas.

- Excel®, Origin®, Análisis de datos y gráficas.
- KnowItAll®, Para analizar Raman, FTIR y UV visible en su base de datos.
- HighScore®, para encontrar las fases y para hacer refinamiento rietveld a las fases del cristalito

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 Resultados por UV visible

La caracterización de las nanopartículas de titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa por UV visible se observa en la figura 11.a, donde la absorbancia máxima está en longitudes de onda pico en torno a 390 nm, en la tabla 6 se observa el coeficiente de absorción máximo es $1,51 \text{ cm}^{-1}$ en la muestra de BTO con 10% CNMW, el aumento coeficiente de absorción está directamente relacionado con la adición de nanotubos de carbono multicapa a las muestras de titanato de bario, el coeficiente de absorción fue calculado con la ecuación 13 usando la longitud de onda de la tabla 6.

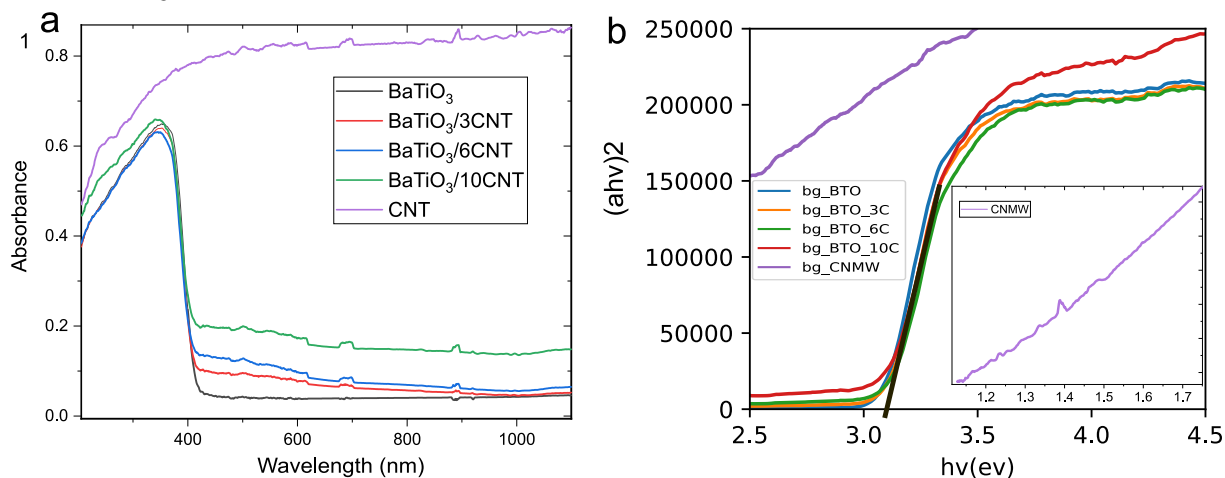
En la figura 11.b se observa las bandas prohibidas de las muestras de BaTiO_3 con CNMW por el método Tauc plot, la banda prohibida de las muestras es aproximadamente 3,1 eV, los fotones son absorbidos cuando su energía alcanza los 3,1 eV, generando el cambio de estado en los niveles de energía de los electrones hacia la banda de conducción, la muestra con 6% de CNMW presenta mayor banda prohibida según la tabla 6.

En la tabla 6 se muestra el índice de refracción (n) de las muestras con titanato de bario calculado con la ecuación 18, se puede afirmar que el índice refracción de las muestras con titanato de bario está entre 2,443 y 0, siendo mayor la muestra de titanato de bario puro, posiblemente debido al aumento de la absorción de la luz entre las capas de los nanotubos de carbono, la luz disminuye su tiempo de recombinación entre los nanoporos de las muestras con nanotubos de carbono, por lo tanto, baja el índice de refracción.

La tabla 6 muestra los valores de la banda de conducción (E_{CB}) y la banda de valencia (E_{VB}), el cálculo se realizó con la ecuación 15 donde χ es la electronegatividad

Figura 11

La absorbancia y la banda prohibida por el método Tauc-plot de las muestras de BaTiO₃@CNMW.



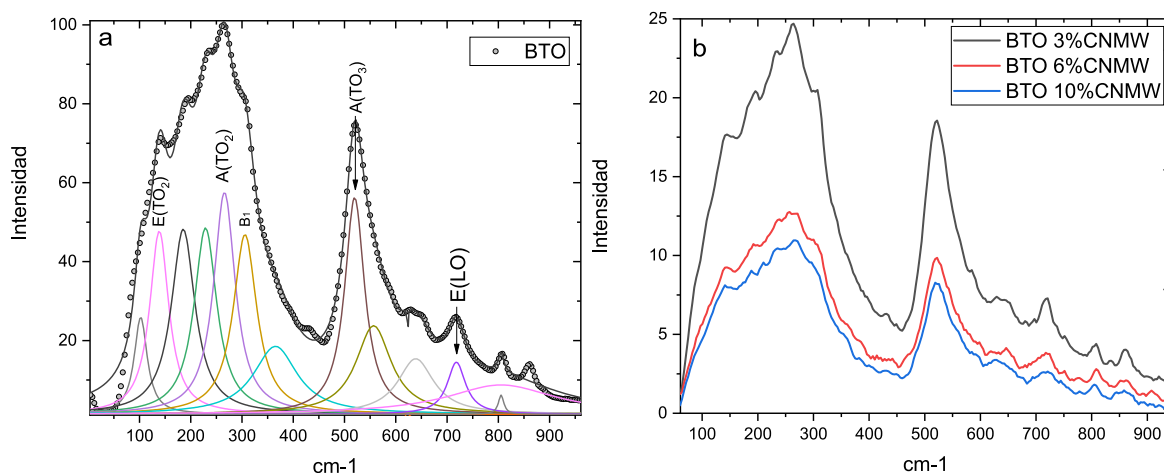
Nota. La Figura a) muestra las mediciones de la absorbancia del espectroscopio de UV visible y la Figura b) muestra el calculo de la banda prohibida por el método tauc plot.

absoluta, equivale aproximadamente a 5,24 eV para el titanato de bario.

4.2 Resultados por Raman

Figura 12

Espectroscopia Raman del Titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.



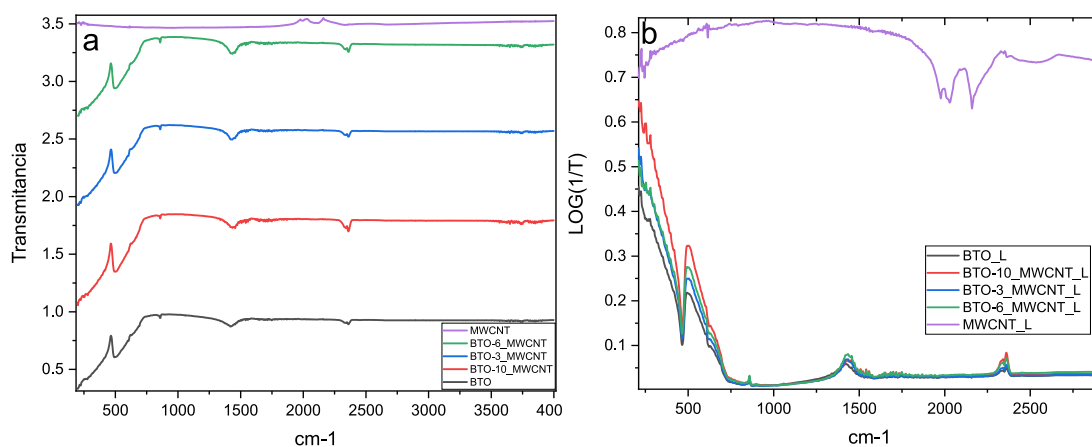
Nota. La figura a) es la espectroscopia del titanato de bario puro y la figura b) es la espectroscopia del BTO con CNMW.

En el análisis Raman de las muestras de titanato de bario se utilizó un láser de 530 nm de longitud de onda. La figura 12 y la tabla 6 muestra que hay dos picos importantes a 264 cm^{-1} y 522 cm^{-1} , presentan los modos vibracionales (ATO_2) (ATO_3) característicos de la fase cúbica del titanato de bario (Dwij et al., 2020), los picos de 716 cm^{-1} y 805 cm^{-1} son característicos de la fase tetragonal del titanato de bario, pero cuando son de baja intensidad posiblemente responden a la presencia de carbonatos en la muestra, óxidos de bario y otras fases del titanato de bario en las muestras. Los nanotubos de carbono multicapa tienen una influencia decreciente en la intensidad de los picos, como se muestra en la figura 12.b.

4.3 Resultados por FTIR

Figura 13

Espectroscopia transformada de Fourier infrarroja del titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.



Nota. La Figura a) muestra la transmitancia por espectroscopia FTIR de las muestras y la Figura b) muestra los picos transformando la transmitancia.

La Figura 13 y la tabla 6 muestran el resultado de la espectroscopia por FTIR, donde el pico 500 del titanato de bario es característico en su fase cúbica, relacionado con la vibración de Ti-O, también la adición de nanotubos de carbono produce el incremento en la intensidad del pico 500, caracterizada por la vibración de Ti-O (Sun et al., 2007), se transformó la transmitancia por la expresión $\log(1/T)$ para observar los posibles picos. El pico 2350 este probablemente relacionado con la

concentración de nanotubos de carbono, porque en ese pico vibran las moléculas de carbono. También, el pico 1450 representa las impurezas que contiene las muestras con titanato de bario. Los nanotubos de Carbono multicapa presentan picos en 2100, 2350 y 2660 cm^{-1} .

La temperatura de Debye (θ_D) se calculó con la ecuación 19, usando FTIR pico 1 y 2 de la tabla 6 de las muestras con titanato de bario, se observa que los CNMW aumentan la temperatura de Debye, debido a que las nanopartículas de titanato de bario están en contacto con los nanotubos de carbono produciendo resistencia estructural.

Tabla 6

Características ópticas del titanato de Bario con nanotubos de carbono.

	BTO	BTO 3CNMW	BTO 6CNMW	BTO 10CNMW	CNMW
Coefficiente de absorción	1,47	1,46	1,42	1,51	1,98
λ_{pico} (nm)	355	350	344	345	1100
E_g (eV)	3,0757	3,098	3,111	3,098	~1,1
E_{CB} vs NHE	-0,794	-0,806	-0,811	-0,805	
E_{VB} vs NHE	2,282	2,293	2,21	2,293	
χ	5,246	5,246	5,246	5,246	
n	2,443	2,426	2,416	2,426	
Raman pico 1	195	195			
Raman pico 2	264	264	264	264	
Raman pico 3		307			
Raman pico 4	522	522	522	522	
Raman pico 5	717	720			
FTIR pico 1	223	222	221	220	2100
FTIR pico 2	492	500	500	500	2350
FTIR pico 3	858	858	858,2	858	2660
FTIR pico 4	1419	1430	1435	1450	
FTIR pico 5	2358	2360	2360	2360	
θ_D	514,8	519,84	519,12	518,4	

Nota. El coeficiente de absorción fue calculado con la ecuación 13 y λ_{pico} , λ_{pico} es la longitud de onda pico, E_g es la banda prohibida, E_{CB} es la banda de conducción, E_{VB} es la banda de valencia, χ es la electronegatividad absoluta, n es el índice de refracción y θ_D es la temperatura Debye.

4.4 Resultados por DXR

La Figura 14 muestra picos de titanato de bario en su fase mayormente cúbica realizando refinamiento Rietveld (anexo A.), se observa los resultados en la tabla 7 para las fases cúbica (grupo Pm-3m) y perovskita (grupo am2), los cristalitas posiblemente presentan existencia de la fase cúbica-perovskita (Melvin et al., 2017). Los índices de Miller de la figura 14 fueron calculados con el software reciprOgraph (Schoeni & Chapuis, 2022).

En la tabla 7 se observa el incremento de la microdeformación y el valor de estrés σ , posiblemente pueden estar relacionadas directamente con el aumento de la concentración de nanotubos de carbono multicapa, porque los CNMW tienen más resistencia y mejor mitigación de las tensiones por su estructura interna, el microdeformación y el estrés se calculó con la ecuación 22 y 23.

El titanato de bario puro presenta mayor tamaño del cristalito que las demás muestras, debido al proceso de calcinado que se sometieron las muestras compuestas con CNMW, cambiando su estructura interna, la adición de CNMW produjo el incremento del tamaño del cristalito en las muestras compuestas. El espacio entre los planos cristalinos (d-espacio) tiene ligera correlación con la banda prohibida, la muestra con 6 % y 10 % de CNMW tiene mayor E_g y d espacio en comparación con la muestra con 3 % CNMW, posiblemente se relacionan porque las bandas de energía que se calculan por primeros principios dependen de las distancias entre los planos cristalinos. El tamaño promedio del cristalito fue calculado la fórmula 21 y del d-espacio con la ecuación 20.

El tamaño del cristalito calculado con los métodos Rietveld y Williamson Hall presentan una marcada diferencia respecto al valor calculado por la fórmula de Scherrer, donde la muestra con 10 % de CNMW presenta mayor tamaño de cristalito; además, el tamaño del cristalito está relacionado inversamente con la densidad de dislocación, donde se conserva que la muestra con 3 % de CNMW presenta mayor tamaño de dislocación y, por lo tanto, menor tamaño de cristalito.

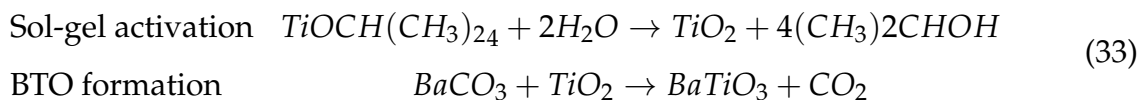
En la tabla 6 se observa los resultados del refinamiento rietveld para el tamaño de la celda unitaria, la fase cúbica presenta aristas de aproximadamente 4 Å (figura 27), la fase perovskita tiene características ortorombicas (figura 28), la muestras con mayor volumen es la que contiene 3 % de CNMW de la fase cúbica y 6 % de CNMW en la

fase perovskita, la muestras con mayor densidad es 6 % de CNMW en la fase cúbica y BTO puro en la fase perovskita, los ángulos de inclinación de las celdas unitarias son 90°.

Las Figura 14 muestra que los CNMW tienen picos en los ángulos 26, 43, 53, los CNMW tienen más microdeformaciones que las muestras con titanato de bario.

4.5 Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido

El análisis térmico se llevó a cabo en un rango de temperatura de 30 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 20 C/min (figura 16). La primera pérdida de masa se observa a los 150 °C, la muestra pierde un 10 % de su masa, producida por la evaporación del agua y de los disolventes orgánicos volátiles. La segunda pérdida de masa es de 200 °C a 500 °C, la pendiente de la curva disminuye, la muestra pierde un 20 % de su masa atribuida a la descomposición de nitratos y carbonatos, comienza la formación de estructuras cristalinas. La tercera pérdida de su masa es de 500 °C a 600 °C, la muestra pierde el 25 % de su masa, causada por la descomposición del carbonato de bario debido a la producción de CO₂ y la formación de BaTiO₃ (ecuación 33) (Ashiri, 2013; Ansaree & Upadhyay, 2015).



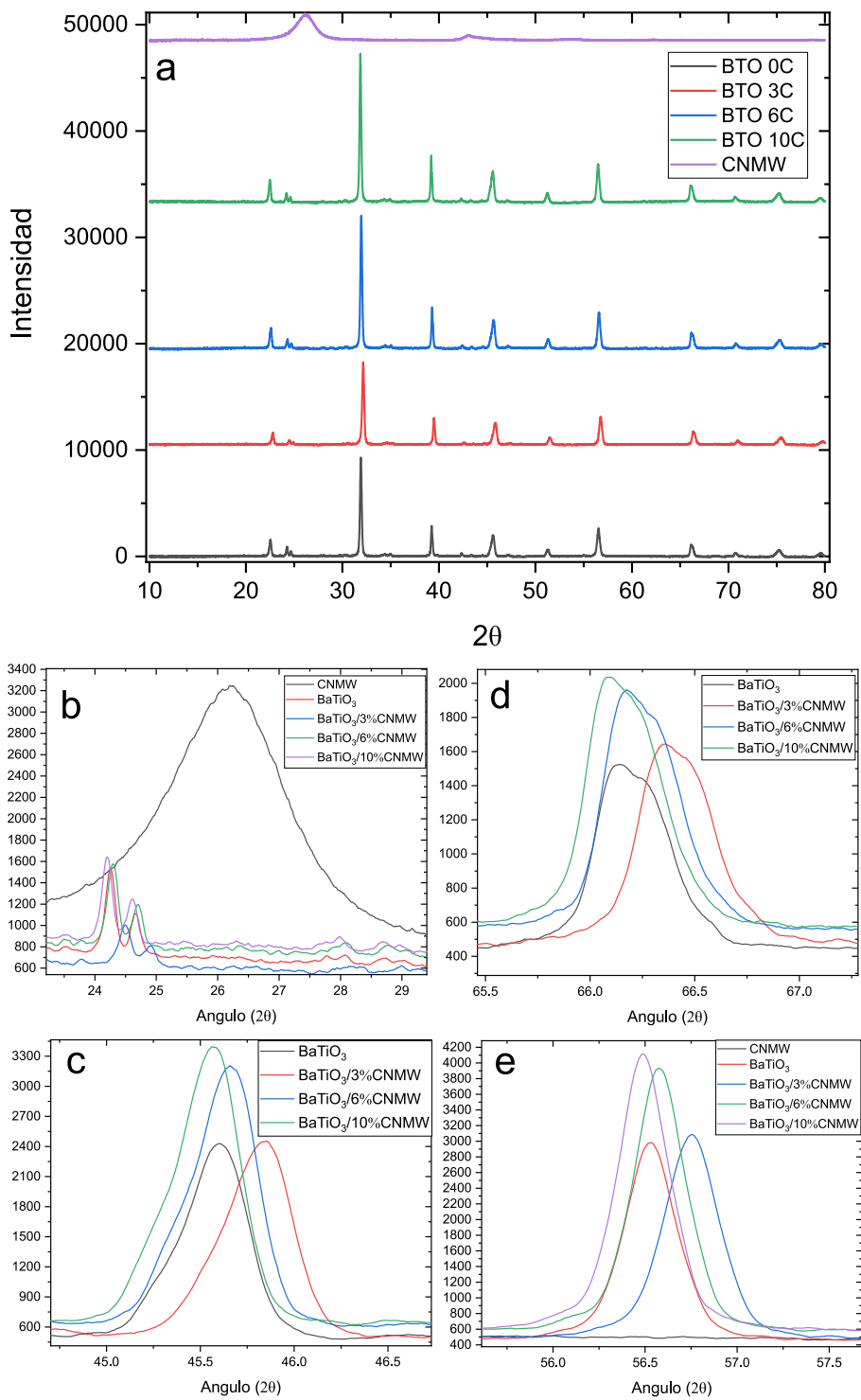
La curva DSC de la figura muestra a 125 °C una transición exotérmica que va en una dirección con una altura de pico de 25 mW, la transición endotérmica de fusión se observa a 579 °C, producto de la descomposición de los carbonatos complejos implicados en la reacción, la entalpía de formación de BaTiO₃ es de 905.85 J/g, se midió con el software del TA instruments, con una temperatura de inicio de 570 °C y un punto final de 582,9 °C, la cristalización de la fase de BaTiO₃ se completa a 650 °C.

4.6 Microscopia electrónica de barrido y EDX

Los resultados de la micrografía tomada por el SEM, muestran la formación de nanopaticulas de forma cúbica con un tamaño de grano de 313,18 ± 97,18 nm, en

Figura 14

Difracción de rayos X de titanato de bario/nanotubos de carbono multicapa.



Nota. La Figura a) representa la difracción de rayos X de la muestras, b),c),d) y e) son las comparaciones del 2θ para los picos de CNMW y las muestras con BTO,

Tabla 7

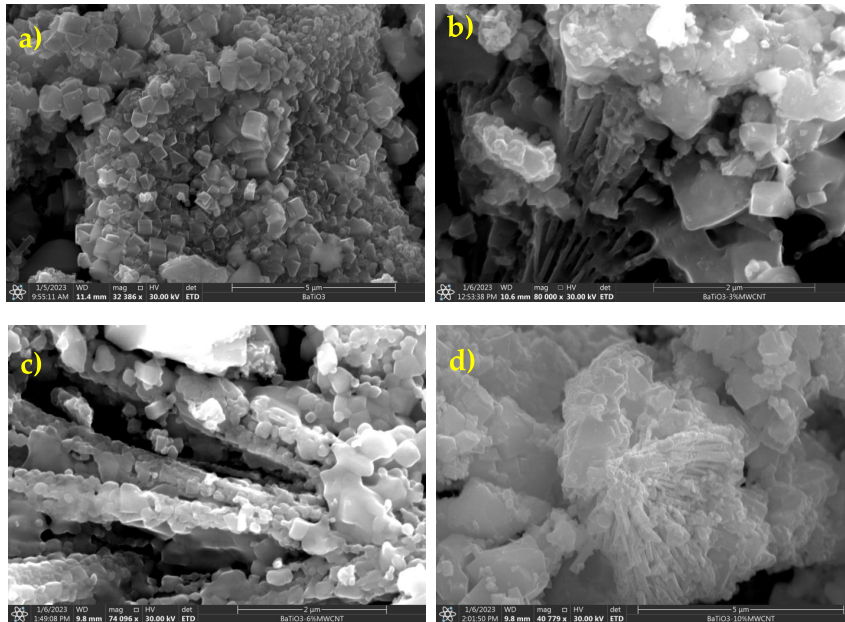
Características estructurales de titanato de bario con nanotubos de carbono.

	BaTiO3	BaTiO3 @3CNMW	BaTiO3 @6CNMW	BaTiO3 @10CNMW	CNMW
$R_{Expected}$	6,208	5,505	5,908	5,132	
$R_{profile}$	4,869	5,572	5,017	5,200	
R_{wp}	6,297	7,687	6,867	6,877	
GOF	1,0288	1,949	1,351	1,795	
χ^2	1,046	3,798	1,825	3,222	
Grupo	P4mm	P4mm	P4mm	P4mm	
a=b (Å)	4,00178	4,00759	4,00432	4,00414	
c (Å)	4,02939	4,02737	4,02189	4,02597	
c/a	1,0068	1,00689	1,00438	1,00545	
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90	
Volumen (Å ³)	64,5294	64,6827	64,4895	64,5488	
Densidad (g/cm ³)	6	5,99	6	6	
Grupo	Pm $\bar{3}$ m	Pm $\bar{3}$ m	Pm $\bar{3}$ m	Pm $\bar{3}$ m	
a=b=c(Å)	4,0197	4,0166	4,013	4,0127	
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90	
Volumen (Å ³)	64,952	64,80	64,63	64,61	
Densidad (g/cm ³)	5,96	5,9885	6,0024	5,9977	2,1
Grupo	amm2	amm2	amm2	amm2	
a(Å)	4,0167	4,024	3,9992	3,9996	
b(Å)	5,6696	5,669	5,6835	5,6822	
c(Å)	5,6697	5,67	5,6937	5,693	
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90	
Densidad (g/cm ³)	6,00	5,9868	5,9844	5,9858	
Volumen (Å ³)	129,1202	129,3601	129,4134	129,3831	
Tamaño del cristalito (nm)	31,37	28,84	30,07	30,79	4,1
Tamaño del cristalito refinamiento	77,75	34,46	60,45	120,094	
Tamaño del cristalito W-H	66,275	56,807	79,53	99,413	
d-espacio (Å)	2,028	2,017	2,026	2,03	2,47
d-espacio refinamiento	1,799	1,794	1,798	1,797	
SSA (m ² /g)	2,98	2,68	1,79	2,02	168,11
D_p	335,63	373,98	560,00	494,26	16,99
ϵ ($\times 10^{-3}$)	1,34	1,7	2,1	2,3	31,62
δ ($\times 10^{-4}$)	11,554	14,076	13,990	13,564	594,88
σ (Mpa)	114,4	170,9	226,7	267	

Nota. $R_{Expected}$, $R_{profile}$, R_{wp} y GOF se describe en la sección 2.6.5, la fase de las muestras esta representado por el grupo, a, b y c son los lados de la red primitiva, α , β y γ son los ángulos de la red primitiva, SSA es el área superficial específica, D_p es el tamaño de las partículas calculado con BET, ϵ es la microdeformación, δ es la densidad de dislocación, σ es el valor de estrés a 0 °C.

Figura 15

Micrografía de las muestras de titanato de bario con nanotubos de carbono.



Nota. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido, corresponde a las muestras de a) BaTiO₃, b) BaTiO₃ –3 % CNMW, c) BaTiO₃ – 6 % CNMW y d) BaTiO₃ –10 % CNMW.

la tabla 8 el porcentaje en contenido del carbono para cada muestra, teniendo una correlación directa con el porcentaje de nanotubos de carbono multicapa de las muestras. La figura 15 representa la adherencia de nanopartículas de BTO a las estructuras de CNMW.

4.7 Área superficial

El área superficial específica de las nanopartículas se muestra en la tabla 7, fue determinado con la técnica BET, las muestras presentan una fisisorción isotérmica en una presión de saturación de 726.056 mmHg por una hora de exposición a N₂ (figura 16.b), la adición de CNMW a las nanopartículas de titanato de bario produce el aumento de su área superficial y también del aumento del diámetro de las nanopartículas (D_p), produciendo tensiones estructurales de aproximadamente 31.62×10^{-3} , para muestras con CNMW.

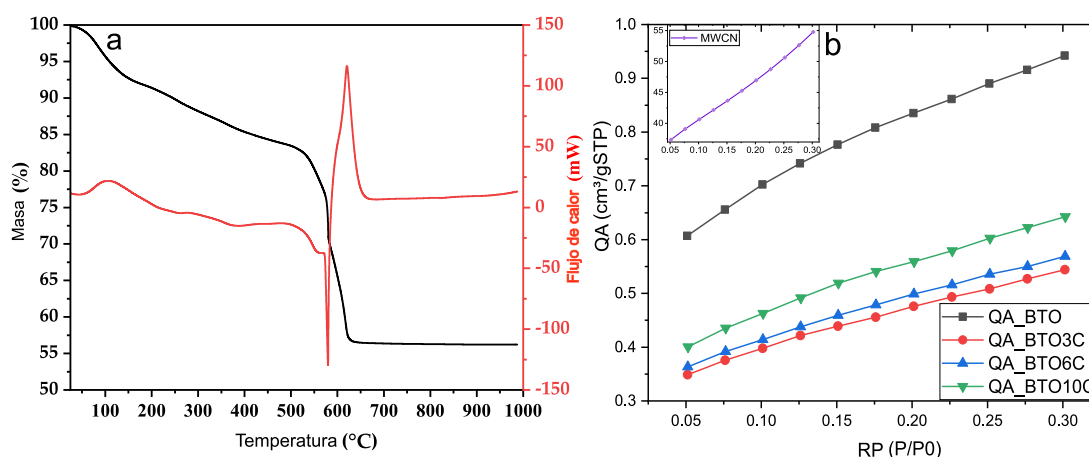
Tabla 8

Resultados del análisis por EDX de las muestras.

Elemento	muestras			
	BaTiO3	BaTiO3 – 3 % CNMW	BaTiO3 –6 % CNMW	BaTiO3 –10 % CNMW
Ba (%)	16,73	15,30	13,68	10,93
Ti (%)	18,46	15,77	15,07	10,07
O (%)	64,74	64,73	64,50	67,73
C (%)	0,07	4,20	6,75	11,27
Total	100	100	100	100

Figura 16

Análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial y la absorción del N₂.



Nota. La figura a) muestra la pérdida de masa y el flujo de calor por aumento de temperatura en 20 °C/min y b) muestra el proceso de absorción del nitrógeno en BET, donde QA_BTO son las muestras para BaTiO3 y 3C, 6C y 10C corresponde a las concentraciones de CNMW de 3 %, 6 % y 10 %.

4.8 Simulador solar

Las celdas solares sensibilizadas por colorante fueron fabricadas en vidrio ITO, estas tienen una capa de dióxido de titanio y titanato de bario dopado con nanotubos de carbono multicapa (Figura 19), sus características eléctricas se pueden observar en la figura 17 y en la tabla 9. Las CSSCs e BTO@CNMW presentan su máximo rendimiento con concentraciones de 3 % de CNMW en titanato de bario, además se observó el incremento de la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) de las celdas

solares está relacionado directamente con el aumento de la eficiencia, también, un mayor tiempo de inmersión de las películas delgadas, produce un incremento en el voltaje en circuito abierto V_{oc} . La eficiencia máxima obtenida es de 0,029 % de la CSSC de BTO con 3 % de CNMW inmerso por 24 horas en colorante.

El máximo valor del factor de forma de las CSSC de $BaTiO_3@CNMW$ es de 63,88 % de una celda inmersa en colorante por 10 horas, el factor de forma tiene valores significativos con concentraciones de 3 % y 6 % de CNMW en titanato de bario como muestra la figura 17.f, el factor no presenta correlación con el tiempo de inmersión en colorante como se observa en la figura 17.d, las burbujas representan el factor de forma y tienen tamaños similares a diferentes horas de inmersión en colorante.

Tabla 9

Características eléctricas de las celdas solares sensibilizadas por colorante de $BaTiO_3$.

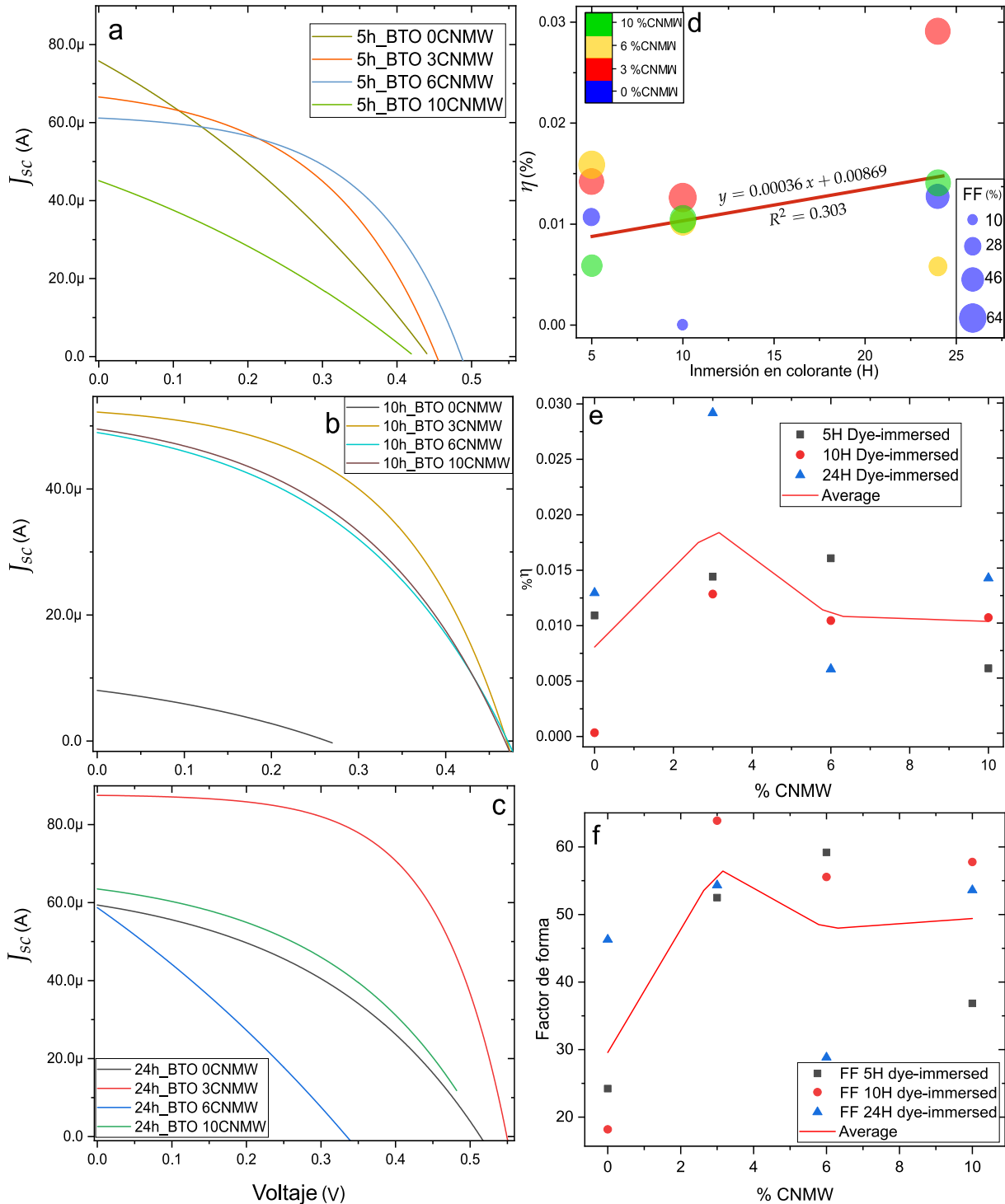
Inmersión en colorante (H)	Características	$BaTiO_3$	$BaTiO_3@3$ CNMW	$BaTiO_3@6$ CNMW	$BaTiO_3@10$ – CNMW
5	V_{oc} (V)	0,44	0,46	0,49	0,42
	J_{sc}	0,101	0,059	0,054	0,038
	FF (%)	24,22	52,49	59,19	36,84
	η (%)	0,011	0,014	0,016	0,006
10	V_{oc} (V)	0,23	0,48	0,48	0,47
	J_{sc}	0,0016	0,0416	0,0382	0,0382
	FF (%)	10,19	63,89	55,55	57,77
	η (%)	3,61E-05	0,013	0,01	0,011
24	V_{oc} (V)	0,53	0,56	0,34	0,48
	J_{sc}	0,052	0,096	0,059	0,055
	FF (%)	46,29	54,34	28,84	53,61
	η (%)	0,013	0,029	0,006	0,014

Nota. V_{oc} es el voltaje en circuito abierto, J_{sc} es la densidad de corriente mA/cm^2 , FF es el factor de forma y η es la eficiencia.

La figura 17 indica que el tiempo de inmersión en colorante y la concentración de nanotubos en BTO son variables independientes. En la figura 17.d se observa que existe una relación con el aumento de la eficiencia (η) con el tiempo de inmersión en colorante, para las muestras con 3 % y 10 % de CNMW con titanato de bario.

Figura 17

Comportamiento de las CSSCs de BaTiO₃@CNMW.



Nota. a) Curva J_{sc} vs V_{oc} Inmerso en colorante en 5 horas, b) Curva J_{sc} vs V_{oc} inmerso en colorante en 10 horas y c) Curva J_{sc} vs V_{oc} inmerso en colorante en 24 horas. La Figura d) representa la relación de eficiencia (η) con las horas de inmersión en colorante, e) representa la η con las cantidades de CNMW y f) relaciona el factor de forma con las cantidades CNMW.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

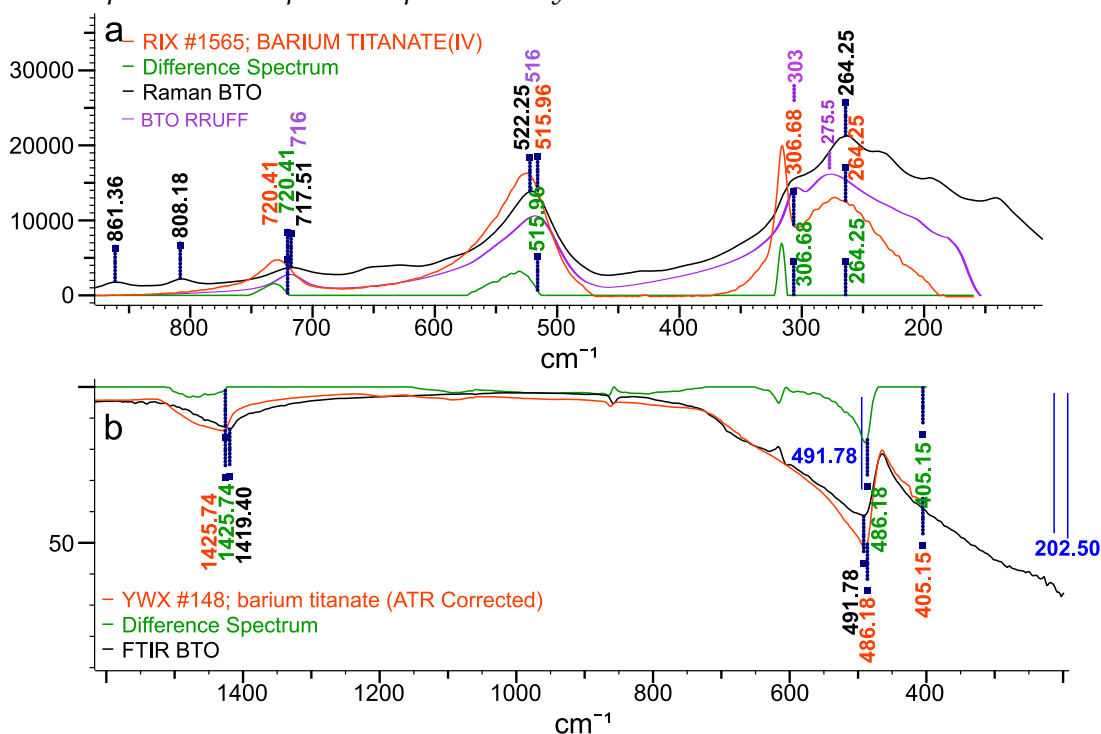
Esta investigación confirma parcialmente la hipótesis general, donde el aumento de la eficiencia de las CSSC se relaciona directamente con bajas concentraciones de nanotubos de carbono multicapa (CNMW) en titanato de bario. Asimismo, el incremento en la concentración de CNMW produce cambios estructurales y ópticos en las muestras con compuesto de titanato de bario. Además, se confirma que las CSSC de BaTiO₃/CNMW presentan mejor desempeño tras 24 horas de inmersión en colorante.

El titanato de bario fue sintetizado con impurezas de 2,1 a 11 % de carbonato de bario (anexo A.), con una pérdida de masa del 57,5 % a una temperatura de 700°C durante 2 horas de calcinación, siguiendo el proceso es típico en la síntesis por sol-gel de titanato de bario calcinado en aire a presión atmosférica. Según Panomsuwan and Manuspiya (2019), el titanato de bario presenta la fase cúbica en transición a la fase tetragonal en estas condiciones.

La banda prohibida del titanato de bario, descrita en la tabla 6, muestra semejanza con los resultados de Alshoaibi et al. (2021) y Sagadevan and Podder (2015), utilizando el método Tauc-plot en transición directa para las muestras de titanato de bario. Para compuestos de BaTiO₃/CNMW, no se encontraron referencias sobre la banda prohibida. Por otro lado, los nanotubos de carbono disminuyen ligeramente la banda prohibida cuando están unidos a compuestos inorgánicos como TiO₂ y ZnO (Taleshi, 2015; Güler, 2016). En cuanto a la absorbancia del titanato de bario, los resultados de Nandi (2020, p. 23), obtenidos mediante espectroscopía UV-visible de la transmitancia de titanato de bario con nanopartículas de carbono en estructura core-shell, sugieren que el compuesto presenta un aumento de la absorbancia. Además, los compuestos inorgánicos de TiO₂ y ZnO con nanotubos de carbono también mostraron un aumento en la absorbancia (Taleshi, 2015; Güler, 2016).

Figura 18

Comparación de espectroscopia Raman y FTIR de titanato de bario.



Nota.

Nota. L

a figura

a) muestra la comparación en Raman y b) es la comparación en FTIR realizada por KnowItAll®, la muestra de titanato de bario está en color negro, el titanato de bario referencia está en rojo y la diferencia entre ambas cantidades en verde, en a) la referencia violeta es la espectroscopia Raman de la barioperovskita (RRUFF, 2022).

La figura 18 muestra la concordancia de la muestra de titanato de bario con referencias de titanato de bario en fase tetragonal obtenidas de la base de datos Wiley and Inc. (2022). En la figura 18.a se observa que la muestra de titanato de bario no presenta un crecimiento completo en los picos 306 y 720 cm⁻¹. La muestra exhibe picos en 264,25 y 522,25 cm⁻¹, característicos de la fase cúbica, presentando los modos vibracionales ATO_2 y ATO_3 respectivamente (Dwij et al., 2020). Al-Naboulsi et al. (2016) observó en espectroscopía Raman la formación de un pico de baja intensidad en 305 cm⁻¹ de la fase cúbica del titanato de bario. Además, existe similitud entre las muestras de titanato de bario y la espectroscopía Raman de películas delgadas realizadas con un ángulo en paralelo (Robins et al., 1994; El Marssi et al., 2003), cuando se encuentran a una temperatura de 175 °C (Veerapandiyan et al., 2020) o a presiones de 3,5 GPa

(Venkateswaran et al., 1998). Tanto los picos principales (264,25; 522,25) como los picos no desarrollados (195; 306; 720) presentan semejanza con la espectroscopía Raman de barioperovskita, realizada con un láser de longitud de onda de 532 nm (RRUFF, 2022). Es posible que la muestra de titanato sea la fase cúbica perovskita en transición a la fase tetragonal, y los picos no desarrollados pueden deberse a impurezas como carbonatos y óxidos de bario.

La incorporación de CNMW a las muestras de BTO genera un decrecimiento en la intensidad de la espectroscopía Raman, manteniendo los picos principales descritos en la tabla 6 (figura 12.b). Los resultados de espectroscopía de Nandi (2020) sugieren que las nanopartículas de carbono producen el surgimiento de sus picos característicos y aumentan la intensidad en la espectroscopía Raman del compuesto con un láser de 532 nm de longitud de onda. Para Jawaharram et al. (2014), el compuesto de nanotubos de carbono con BTO produce la aparición de las bandas C y G en espectroscopía Raman con un láser de argón.

La figura 18.b muestra que los picos del titanato de bario tienen semejanza con la referencia sugerida; sin embargo, este pico es distinto en otras referencias: 570 cm^{-1} Nawani et al. (2018), 539 cm^{-1} (Sun et al., 2007), 867 cm^{-1} (Jarabana et al., 2016). Estas diferencias en los picos del FTIR pueden deberse a la orientación de los grupos de vibración Ti-O en la estructura cristalina. Los CNMW pueden aumentar o disminuir la intensidad de los picos. Para el cálculo de la temperatura de Debye se consideró la sugerencia del software KnowItAll® (Figura 18.b) y también las observaciones de la figura 13.b. Este cálculo no es exacto según Paswan et al. (2021), siendo necesario comprobarlo con otros métodos más precisos.

El área superficial del titanato de bario de la tabla 7 tiene semejanza con los resultados de Chun et al. (2006); Osman (2022), debido al gran tamaño de las nanopartículas que supera los 400 nm. También el área superficial de la fase tetragonal del titanato de bario obtenido por Gupta (2013) presenta semejanza con los resultados de esta investigación. Además, T.-T. Lee et al. (2012) encontró que el área superficial disminuía en relación con el aumento del tamaño de las nanopartículas, teniendo el tamaño de las nanopartículas una relación directa con el aumento de la temperatura de calcinación. Sin embargo, se pueden encontrar publicaciones con mayor área superficial, como $25,27\text{ m}^2/\text{g}$ para titanato de bario con tamaño de grano de $0,33\text{ }\mu\text{m}$ en promedio (Kudłacik-Kramarczyk

et al., 2020), o $33,27 \text{ m}^2/\text{g}$ para tamaño de grano promedio de 13 nm (Yu & Chu, 2004). La adición de nanotubos de carbono produjo pequeñas variaciones en el área superficial de las muestras con titanato de bario, lo que podría estar relacionado con un tamaño de grano grande de las partículas de titanato de bario. Los nanotubos de carbono multicapa ($\approx 13 \text{ nm}$ de diámetro) se adhieren a las partículas grandes ($\approx 3 \mu\text{m}$) (Pitiphattharabun et al., 2022), abandonando la posible formación de nanopartículas de titanato de bario recubiertas en nanotubos de carbono multicapa en forma de core-shell (Zhu et al., 2014). Los resultados del refinamiento Rietveld se observan en la tabla 7. La muestra de titanato de bario puro tiene mejor ajuste de bondad y su χ^2 se aproxima a 1, lo que según Toby (2006) significa que el refinamiento es confiable, aunque no garantiza que el modelo sea correcto. Cuando $\chi^2 \gg 1$, el resultado tiene escasa confianza. Speakman (2012) considera que un GOF <4 presenta un resultado válido. Los resultados reportaron la presencia de las fases tetragonal, cúbica y ortorrómbica en las muestras con titanato de bario. La muestra pura de titanato de bario tiene semejanza con los resultados de difracción de rayos X de Fernández Perdomo et al. (2010) y Thanki and Goyal (2016), quienes concluyeron que sus muestras presentaban la fase cúbica de titanato de bario. Melvin et al. (2017) considera esta fase como cúbica-perovskita cuando el pico en $2\theta = 40^\circ$ es de menor intensidad que el pico en $2\theta = 45^\circ$. Sin embargo, (Zali et al., 2014) y Costa et al. (2012) consideran que sus muestras presentan la fase tetragonal con relaciones c/a de 1,006 y 1,0025, respectivamente.

Para Panomsuwan and Manuspiya (2019), la fase tetragonal empieza a aparecer cuando la temperatura de calcinación supera los 800°C y la razón c/a alcanza 1,0035. Zali et al. (2014) considera que a 800°C de calcinación, la estructura de titanato de bario tiene 0,6% de tetragonalidad. Hoshina et al. (2006) describe que la razón c/a mayor a 1,009 pertenecería a la fase tetragonal completa, mientras que los valores comprendidos entre 1 y $<1,009$ estarían en un proceso de transición. T.-T. Lee et al. (2012) concluye que la calcinación a 800°C de titanato de bario produce una fase cúbica con tamaños de partículas promedio de 120 nm, y la tetragonalidad se produce a 900°C con $c/a >1,006$. Los resultados de difracción de rayos X de US Research Nanomaterials (2022) del titanato de bario son similares a la difracción de rayos X de titanato de bario de esta investigación (figura 14.a), para titanato de bario en fase cúbica con un tamaño de cristalito de 100 nm. Además, se puede observar que el doble ángulo (2θ) en 40° tiene más intensidad que el

2θ en 45° , también el ángulo 45° no presenta doble pico (figura 14.c), y el pico en 66° tiene intensidad achatada. Esto puede deberse a fases pseudocúbicas, impurezas como los carbonatos, dislocaciones o asimetrías en la estructura cúbica y perovskita (Zhang et al., 2015; Gu et al., 2019; Xiao et al., 2008).

La figura 14.a muestra la DRX de $\text{BaTiO}_3\text{@CNMW}$ donde no se observa la influencia de las concentraciones de CNMW en la DRX de las muestras. Esto podría deberse a las bajas cantidades de CNMW en las muestras de BaTiO_3 y a un tamaño considerable de las nanopartículas (Melvin et al., 2017; Fan et al., 2019). Los patrones de CNMW comienzan a observarse a grandes concentraciones de la masa de BTO, aproximadamente a un 20 %, donde la calcinación se produce en una atmósfera de argón cuando el titanato de bario está recubierto con los nanotubos de carbono en forma de core-shell (Zhu et al., 2014).

Las microdeformaciones y el estrés de deformación de las muestras de titanato de bario (tabla 7) tienen semejanza con los cálculos realizados por Ooi and Saif (2017) para la fase tetragonal del titanato de bario. También, los resultados de Biglar et al. (2017) describen que existe una relación directa entre las microdeformaciones y el estrés del titanato de bario aplicando el método de elementos de contorno. Howell et al. (2020) calculó el estrés de la microestructura de titanato de bario tetragonal (razón c/a de 1,01), aproximadamente de 10 MPa con una resolución de 10 nm, utilizando la técnica de difracción de retrodispersión de electrones. La adición de nanotubos de carbono aumenta el estrés en la estructura de las nanopartículas de titanato de bario (Tabla 7). El aumento del estrés estructural con la adición de CNMW tiene correlación con los resultados obtenidos por Arash et al. (2015) en polímeros. Esta investigación no encontró información sobre el estrés de deformación en titanato con nanotubos de carbono.

Las celdas fabricadas con un compuesto de CNMW muestran el máximo rendimiento a concentraciones mínimas de CNMW, posiblemente porque la aglomeración de CNMW conduce a la competencia con el colorante por la captación de luz (Yu et al., 2011). Como consecuencia, la resistencia al transporte de carga se incrementa por el tamaño de los nanoporos, impidiendo la absorción del colorante por el bloqueo de poros (T. Y. Lee et al., 2007; Rajamanickam, Jayakumar, & Ramachandran, 2017). Las bajas concentraciones de CNMW pueden abrir vías de recombinación y reducir la impedancia y la resistencia de recombinación (Habisreutinger et al., 2017). El aumento de J_{sc} en la muestra con

un 3 % de CNMW está relacionado con una mayor área superficial entre el sustrato compuesto de BaTiO₃/CNMW y las capas de TiO₂ que lo unen. Este fenómeno, en concordancia con lo reportado por Somdee (2019), mejora el tiempo de recombinación en el transporte de carga.

Otras revisiones de las celdas solares sensibilizadas por colorante basadas en titanato de bario muestran eficiencias observadas en la tabla 10, lo que indica que la resistencia interna de un compuesto de titanato de bario con dióxido de titanio es alta (Sadikin et al., 2017a). Un mayor tamaño de grano de las nanopartículas puede afectar al contacto entre las capas internas, produciendo pérdida de electrones en la recombinación electrón-hueco, y la adición de la capa BaTiO₃ posiblemente inhibe la recombinación de electrones en la capa TiO₂ (Okamoto & Suzuki, 2014).

Tabla 10

Ajuste por regresión lineal de la eficiencia de las muestras de BTO-CNMW.

Datos $y = \beta_2 x + \beta_1$	% CNMW en BTO			
	0	3	6	10
β_1	0,0042	0,0074	0,0169	0,0050
DE β_1	0,0097	0,0048	0,0026	0,0021
β_2	0,0003	0,0009	-0,0005	0,0004
DE β_2	0,0006	0,0003	0,0002	0,0001
R^2	0,1645	0,8865	0,8899	0,8898

Nota. DE es la desviación estandar, β_1 es el punto de intersección y β_2 es la pendiente de una ecuación lineal.

Esta investigación observa que la eficiencia de las CSSCs aumenta con el tiempo de inmersión en colorante, en la tabla 10 de regresión lineal, se calculó el parámetro β_2 máximo es de aproximadamente 0,0009 con un R^2 de 0,8898, además, se observa que el parámetro β_2 es la pendiente de la recta de cada muestra (figura 17.d); β_2 es positivo para casi todas las muestras, excepto en la muestra con 6 % de CNMW y el valor estadístico R^2 se aproxima a 1 en casi todas las muestra excepto para la muestra con 0 % de CNMW. La Figura 19 describe el funcionamiento de las CSSCs donde se muestra la posición de los extremos de las bandas del TiO₂, titanato de bario (tabla 6), colorante N719 y del electrolito de Yodo (Cavallo et al., 2017; Soundarya Mary et al., 2021; Latini & Panetta, 2018). El electrón es liberado del colorante en su estado HOMO necesita vencer el

potencial de la banda de conducción de las muestras con titanato de bario, requiriendo más energía, la adición de nanotubos de carbono multicapa en bajas concentraciones posiblemente mejora el transporte de electrones, mayores concentraciones de CNMW produce el aumento de la resistencia en la capa conductora compuesto de titanato de bario, en la tabla 11 se observa que las DSSCs a concentraciones óptimas de BTO ofrece una mayor eficiencia, también influye el método de síntesis llevada a cabo.

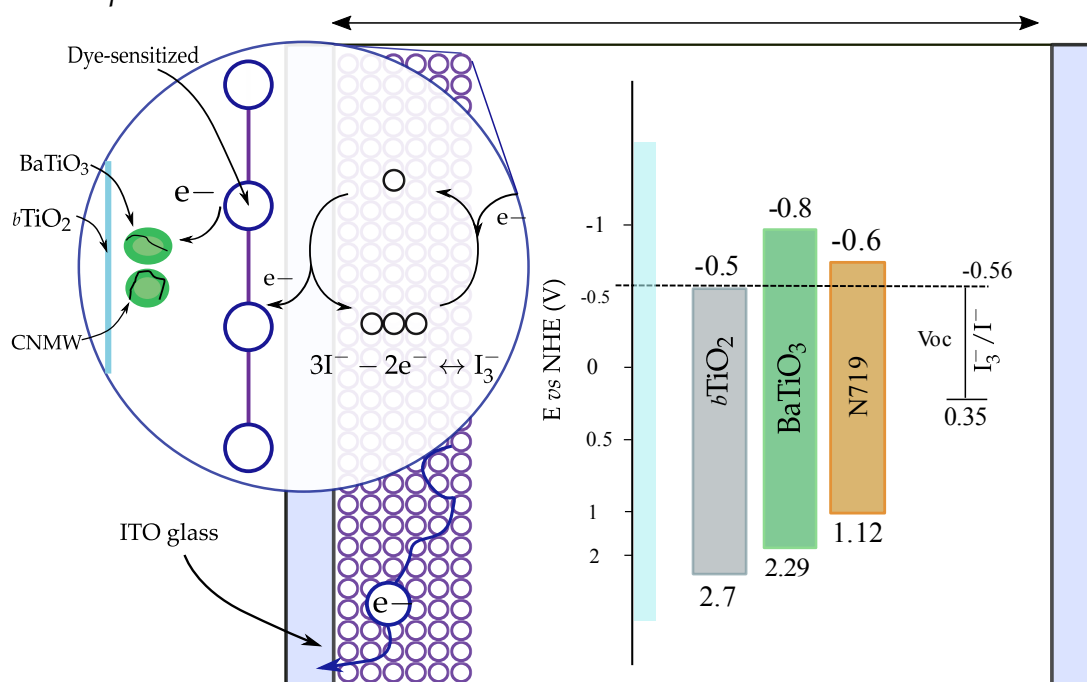
Tabla 11

Trabajos previos del desempeño de DSSC con titanato de bario

Muestra	Síntesis	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc(V)	FF	n(%)	Referencia
0% BTO	Sol-gel	0,98	0,55	0,34	0,18	(Sadikin et al., 2017b)
TiO ₂ (S0)	hidrotermal	7,13	0,73	0,47	2,44	(Somdee, 2019)
0.001M BTO(S1)	hidrotermal	10,36	0,64	0,54	3,58	(Somdee, 2019)
0.01M BTO(S2)	hidrotermal	11,75	0,63	0,58	4,29	(Somdee, 2019)
0.1M BTO (S3)	hidrotermal	2,52	0,64	0,31	0,49	(Somdee, 2019)
BaTiO ₃ / Ba ₄ Ti ₁₃ O ₃₀	Sol-gel	0,3	0,22	0,59	0,04	(Mohadesi & Ranjbar, 2015)
TiO ₂ / BaTiO ₃	hidrotermal	0,524	0,05	0,43		(Lilge et al., 2020)
TiO ₂ /BaTi ₁ -0.05Mn 0.05O ₃	hidrotermal	0,717	0,87	0,39	0,245	(Rajamanickam et al., 2017)

Figura 19

Descripción gráfica de las celdas CSSC de titanato de bario con nanotubos de carbono multicapa.



Nota. La Figura muestra posición extrema de las bandas de energía en comparación con el electrodo normal de hidrógeno (NHE) de la capa de aislamiento de dióxido titanio ($bTiO_2$), de las muestras con titanato de bario, del colorante N719 y del electrolito de yodo (I_3^-/I^-).

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Esta investigación concluye que la adición de nanotubos de carbono en cantidades óptimas al titanato de bario puede mejorar la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorante. La muestra de titanato de bario con un 3% de nanotubos de carbono multicapa mostró el mejor rendimiento en esta investigación, debido a el colorante se haya absorbido mas eficientemente entre los nanoporos de las nanoparticulas. Además, la eficiencia de las celdas solares está posiblemente relacionada inversamente con el tamaño del cristalito y de las nanopartículas.

Se concluye que los nanotubos de carbono cambian parcialmente las propiedades estructurales del titanato de bario, donde la estructura de titanato de bario presenta mayor estrés con la incorporación de concentraciones de nanotubos de carbono. Además, los compuestos con nanotubos de carbono multicapa presentan un mayor tamaño de partícula en comparación con la muestra de titanato de bario, aumentando la conductividad eléctrica.

Se concluye que los nanotubos de carbono pueden cambiar significativamente las propiedades ópticas del titanato de bario, produciendo un aumento del coeficiente de absorción. Además, la disminución en la intensidad de los picos de Raman y FTIR está relacionada con los modos de vibración en la estructura cristalina de la fase cúbica del titanato de bario.

Se concluye que el aumento de horas de inmersión en colorante mejora relativamente el rendimiento de las celdas solares.

Se sintetizó titanato de bario en fase cúbica con un tamaño de cristalito promedio de 60 nm y un tamaño de partícula promedio de 335,63 nm, caracterizados por difracción de rayos X, BET, UV-visible, FTIR y espectroscopia Raman.

REFERENCIAS

- Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., ... Rödel, J. (2017, December). BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Appl Phys Rev*, 4(4), 041305. doi:10.1063/1.4990046 3
- Allwood, J. M. (2016). Sustainable materials. *Nature Reviews Materials*, 1(1), 1–2. Retrieved from <https://www.semanticscholar.org/paper/Sustainable-Materials-With-Both-Eyes-Open-Allwood-Cullen/5c12ff5dd499909595f8801276f297975fb6469b> 2
- Al Mayyahi, A., Everhart, B. M., Shrestha, T. B., Back, T. C., & Amama, P. B. (2021, March). Enhanced charge separation in TiO₂/nanocarbon hybrid photocatalysts through coupling with short carbon nanotubes. *RSC Adv.*, 11(19), 11702. doi:10.1039/d1ra00045d 16
- Al-Naboulsi, T., Boulos, M., Tenailleau, C., Dufour, P., Zakhour, M., & Guillemet-Fritsch, S. (2016). Elaboration and characterization of barium titanate powders obtained by the mechanical activation of barium nitrate and titanate oxide, and electrical properties of the ceramics sintered by SPS. *Journal of Ceramic Processing Research*, 17(8), 870–875. Retrieved from <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01477140> 52
- Alshoaibi, A., Saber, O., & Ahmed, F. (2021, May). Enhancement of Optical Activity and Properties of Barium Titanium Oxides to Be Active in Sunlight through Using Hollandite Phase Instead of Perovskite Phase. *Crystals*, 11(5), 550. doi:10.3390/cryst11050550 51
- Amtout, A., & Leonelli, R. (1995, March). Optical properties of rutile near its fundamental band gap. *Phys. Rev. B*, 51(11), 6842–6851. doi:10.1103/PhysRevB.51.6842 20
- Ansaree, J., & Upadhyay, S. (2015). Thermal analysis of formation of nano-crystalline batio₃ using ba (no₃)₂ and tio₂. *Processing and Application of Ceramics*, 9(4), 181–185.

doi:10.2298/PAC1504181A 44

- Arash, B., Park, H. S., & Rabczuk, T. (2015, December). Tensile fracture behavior of short carbon nanotube reinforced polymer composites: A coarse-grained model. *Compos. Struct.*, *134*, 981–988. doi:10.1016/j.compstruct.2015.09.001 55
- Ashiri, R. (2013, May). Detailed FT-IR spectroscopy characterization and thermal analysis of synthesis of barium titanate nanoscale particles through a newly developed process. *Vib Spectrosc*, *66*, 24–29. doi:10.1016/j.vibspec.2013.02.001 44
- Babooram, K. (2008). 28 - novel solution routes to ferroelectrics and relaxors. In Z.-G. Ye (Ed.), *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials* (p. 852-883). Woodhead Publishing. doi:10.1533/9781845694005.7.852 16
- Batmunkh, M., Biggs, M. J., & Shapter, J. G. (2015, July). Carbon Nanotubes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Small*, *11*(25), 2963–2989. doi:10.1002/sml.201403155 10
- Biglar, M., Stachowicz, F., Trzepieciński, T., & Gromada, M. (2017, January). Modelling of Barium Titanate Microstructure Based on Both the Boundary Element Method and a Homogenization Technique. *Procedia Struct. Integrity*, *5*, 562–568. doi:10.1016/j.prostr.2017.07.173 55
- Bindu, P., & Thomas, S. (2014, December). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *J. Theor. Appl. Phys.*, *8*(4), 123–134. doi:10.1007/s40094-014-0141-9 28
- Caballero, A., Fernández, J. F., Durán, P., & Moure, C. (1994). Titanato de bario cerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*. Retrieved from <https://www.semanticscholar.org/paper/Titanato-de-bario-cer%C3%A1mico-Caballero-Fern%C3%A1ndez/fdb49bbc52e25798edd3ad51446df1722af939bb> 9
- Cavallo, C., Di Pascasio, F., Latini, A., Bonomo, M., & Dini, D. (2017, January). Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Nanomater.*, *2017*, 5323164. doi:10.1155/2017/5323164 56
- Chun, M.-P., Cho, J.-H., & Kim, B.-I. (2006). Characterization of Surface Properties of BaTiO₃ Powder by XPS. *Proceedings of the Korean Powder Metallurgy Institute Conference*, 678–679. Retrieved from <https://www.koreascience.or.kr/article/CFK0200617317789759.page> 53
- Cole, J. M., Pepe, G., Al Bahri, O. K., & Cooper, C. B. (2019). Cosensitization in

- dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 119(12), 7279-7327. (PMID: 31013076)
doi:10.1021/acs.chemrev.8b00632 13
- Costa, G. C. C., Maram, P. S., & Navrotsky, A. (2012, October). Thermodynamics of Nanoscale Lead Titanate and Barium Titanate Perovskites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(10), 3254–3262. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05373.x 54
- Dittmer, A., Izsák, R., Neese, F., & Maganas, D. (2019, July). Accurate Band Gap Predictions of Semiconductors in the Framework of the Similarity Transformed Equation of Motion Coupled Cluster Theory. *Inorg. Chem.*, 58(14), 9303–9315. doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00994 20
- Dubois, I. E., Holgersson, S., Allard, S., & Malmström, M. E. (2011, September). Dependency of BET surface area on particle size for some granitic minerals. *Proceedings in Radiochemistry*, 1(1), 75–82. doi:10.1524/rcpr.2011.0013 30
- Dwij, V., De, B. K., Sharma, G., Shukla, D. K., Gupta, M. K., Mittal, R., & Sathe, V. (2020). *Revisiting 70 years of lattice dynamics of batio3: Combined first principle and experimental investigation*. arXiv. doi:10.48550/ARXIV.2012.12669 22, 23, 41, 52
- Earp, B., Dunn, D., Phillips, J., Agrawal, R., Ansell, T., Aceves, P., ... Luhrs, C. (2020). Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis. *Materials Research Bulletin*, 131, 110969. doi:10.1016/j.materresbull.2020.110969 3
- El Marssi, M., Le Marrec, F., Lukyanchuk, I. A., & Karkut, M. G. (2003, September). Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and x-ray diffraction study. *J. Appl. Phys.*, 94(5), 3307–3312. doi:10.1063/1.1596720 22, 52
- Eze, C., Onyia, A., & Nnabuchi, M. (2023). A study of chemically deposited barium titanate (batio3) thin films doped with natural dyes and their photovoltaic applications. *Int. J. Sci. Res. in Physics and Applied Sciences Vol*, 11(6). 26
- Fan, B. (2015). Dielectric properties of carbon nanotube-batio3 hybrids reinforced pvdf composites.. Retrieved from <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137899666> 16
- Fan, B., Zhou, M., Zhang, C., Liu, Y., He, D., & Bai, J. (2019, April). Designing BaTiO₃/carbon nanotube core-shell hybrids to achieve polyvinylidene fluoride composites with high dielectric properties. *Mater. Res. Express*, 6(7), 075071.

doi:10.1088/2053-1591/ab18d2 55

- Fang, J., Lau, C. K. M., Lu, Z., Wu, W., & Zhu, L. (2019). Natural disasters, climate change, and their impact on inclusive wealth in g20 countries. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1455–1463. doi:10.1007/s11356-018-3634-2 2
- Fernández Perdomo, C. P., Rivera Figueroa, E., & Rodríguez Páez, J. E. (2010, December). Síntesis de BaTiO₃ cúbico por rutas químicas. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*(56), 9–19. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302010000600001 54
- Freitag, M., Teuscher, J., Saygili, Y., Zhang, X., Giordano, F., Liska, P., ... Hagfeldt, A. (2017). Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nature Photonics*, 11(6), 372–378. doi:10.1038/nphoton.2017.60 13
- Gomes, M. d. A., Magalhaes, L. G., Paschoal, A. R., Macedo, Z. S., Lima, A. S., Eguiluz, K. I. B., & Salazar-Banda, G. R. (2018, July). An Eco-Friendly Method of BaTiO₃ Nanoparticle Synthesis Using Coconut Water. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 5167182. (Publisher: Hindawi) doi:10.1155/2018/5167182 3
- Gong, J., & Krishnan, S. (2019). Mathematical Modeling of Dye-Sensitized Solar Cellsgong2019. In *Dye-sensitized solar cells* (pp. 51–82). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-814541-8.00002-1 13, 19
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68(February), 234–246. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097> doi:10.1016/j.rser.2016.09.097 3
- Gu, L., Li, T., Xu, Y., Sun, C., Yang, Z., Zhu, D., & Chen, D. (2019, February). Effects of the Particle Size of BaTiO₃ Fillers on Fabrication and Dielectric Properties of BaTiO₃/Polymer/Al Films for Capacitor Energy-Storage Application. *Materials*, 12(3). doi:10.3390/ma12030439 55
- Gupta, A. (2013). *Synthesis and Characterization of barium titanate-cobalt ferrite composite*. Retrieved from <http://ethesis.nitrkl.ac.in/5088> 53
- Güler, Ö. (2016, July). The effect of an excessive amount of carbon nanotubes on the properties of zinc oxide-carbon nanotube nanocomposites. *Science and Engineering of Composite Materials*, 23(4), 389–394. doi:10.1515/secm-2014-0197 51
- Habisreutinger, S. N., Nicholas, R. J., & Snaith, H. J. (2017, May). Carbon

- Nanotubes in Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 7(10), 1601839. doi:10.1002/aenm.201601839 14, 55
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595–6663. Retrieved from <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> doi:10.1021/cr900356p 11
- Harik, V. (2018). Chapter 1 nanotechnology of carbon nanotubes: Sensors, transistors and nanocomposites. In V. Harik (Ed.), *Mechanics of carbon nanotubes* (p. 1-24). Academic Press. doi:10.1016/B978-0-12-811071-3.00001-9 10
- Herrington, G. (2021). Update to limits to growth: Comparing the world3 model with empirical data. *Journal of Industrial Ecology*, 25(3), 614–626. Retrieved from https://www.interest.co.nz/sites/default/files/embedded_images/Update%20to%20limits%20of%20growth.pdf 2
- Hooper, F. C., & Brunger, A. P. (1984, January). INCLUDING THE DISTRIBUTION OF THE DIFFUSE COMPONENT OF SKY RADIATION IN SOLAR SIMULATOR TESTING. In *Energy Developments: New Forms, Renewables, Conservation* (pp. 175–179). Oxford, England, UK: Pergamon. doi:10.1016/B978-0-08-025407-4.50038-7 31
- Hoshina, T., Kakemoto, H., Tsurumi, T., Wada, S., Yashima, M., Kato, K., & Takata, M. (2006). *Analysis of Composite Structures on Barium Titanate Fine Particles Using Synchrotron Radiation* (Vol. 301). Trans Tech Publications Ltd. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.301.239 54
- Howell, J. A., Vaudin, M. D., Friedman, L. H., & Cook, R. F. (2020). Microscale Mapping of Structure and Stress in Barium Titanate. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.*, 125. doi:10.6028/jres.125.013 55
- Jang, S.-R., Vittal, R., & Kim, K.-J. (2004, October). Incorporation of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *Langmuir*, 20(22), 9807–9810. doi:10.1021/la049022f 10
- Jarabana, K. M., Mishra, A., & Bisen, S. (2016, October). Structural and Optical properties of poly-crystalline BaTiO₃ and SrTiO₃ prepared via solid state route. *J. Phys. Conf. Ser.*, 755(1), 012020. doi:10.1088/1742-6596/755/1/012020 53
- Jawaharram, G. S., Nivas, N., Prabu, S. B., & M, P. k. (2014, 11). Characteristics of batio₃–carbon nanotube composite synthesised by mechanical milling. *Material*

Research Innovations. doi:10.1179/1433075X14Y.00000000261 3, 53

Joel, S. T. C. (2021). *Síntesis, caracterización y propiedades ópticas no lineales de nanopartículas de titanato de bario obtenidos mediante el método del peróxido* (A. C. W. Maximo, Ed.). Universidad Nacional de Trujillo. 9

Kane, S. N., Raghuvanshi, S., Satalkar, M., Reddy, V. R., Deshpande, U. P., Tatarchuk, T. R., & Mazaleyrat, F. (2018, May). Synthesis, characterization and antistructure modeling of Ni nano ferrite. *AIP Conf Proc*, 1953(1), 030089. doi:10.1063/1.5032424 25

Karthick, S., Hemalatha, K., Balasingam, S. K., Manik Clinton, F., Akshaya, S., & Kim, H.-J. (2019). Dye-sensitized solar cells: history, components, configuration, and working principle. *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, 1–16. doi:10.1002/9781119557401.ch1 2

Khan, I. (2019, March). Greenhouse gas emission accounting approaches in electricity generation systems: A review. *Atmos. Environ.*, 200, 131–141. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.12.005 2

Kilic, B. (2019). Produce of carbon nanotube/ZnO nanowires hybrid photoelectrode for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(4), 3482–3487. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-00624-y> doi:10.1007/s10854-018-00624-y 15

Kudłacik-Kramarczyk, S., Drabczyk, A., Głab, M., Dulian, P., Bogucki, R., Miernik, K., ... Tyliczszak, B. (2020, July). Mechanochemical Synthesis of BaTiO₃ Powders and Evaluation of Their Acrylic Dispersions. *Materials (Basel)*, 13(15). doi:10.3390/ma13153275 53, 54

Larkin, P. J. (2018). *Infrared and Raman Spectroscopy*. Walthm, MA, USA: Elsevier. doi:10.1016/C2015-0-00806-1 23

Latini, A., & Panetta, R. (2018, April). Test of Different Sensitizing Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nb₂O₅ Photoanodes. *Energies*, 11(4), 975. doi:10.3390/en11040975 56

Lee, T.-T., Huang, C.-Y., Chang, C.-Y., Cheng, I.-K., Hu, C.-L., Lee, C.-T., & Fujimoto, M. (2012, October). Phase evolution of solid-state BaTiO₃ powder prepared with the ultrafine BaCO₃ and TiO₂. *J. Mater. Res.*, 27(19), 2495–2502. doi:10.1557/jmr.2012.255 53, 54

- Lee, T. Y., Alegaonkar, P. S., & Yoo, J.-B. (2007, April). Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 515(12), 5131–5135. doi:10.1016/j.tsf.2006.10.056 14, 55
- Lilge, T. S., Ramires das Neves Stigger, A., Fernandes, C. D., Gularte, L. T., Raubach, C. W., da Silva Cava, S., ... Moreira, M. L. (2020, March). Increase of Voc using heterojunctions of BaTiO₃ without sensitization. *Ceram. Int.*, 46(4), 4907–4913. doi:10.1016/j.ceramint.2019.10.227 57
- Loy, C. W., Amin Matori, K., Lim, W. F., Schmid, S., Zainuddin, N., Abdul Wahab, Z., ... Mohd Zaid, M. H. (2016, February). Effects of Calcination on the Crystallography and Nonbiogenic Aragonite Formation of Ark Clam Shell under Ambient Condition. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2016, 2914368. doi:10.1155/2016/2914368 17
- Maldon, B., & Thamwattana, N. (2020). A fractional diffusion model for dye sensitized solar cells. *Molecules*, 25(13). doi:10.3390/molecules25132966 13
- Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8. doi:10.3389/fpubh.2020.00014 2
- Melvin, G. J. H., Ni, Q.-Q., & Wang, Z. (2017, February). Performance of barium titanate@carbon nanotube nanocomposite as an electromagnetic wave absorber. *Phys. Status Solidi A*, 214(2), 1600541. doi:10.1002/pssa.201600541 43, 54, 55
- Moghaddam, H. A., & Mohammadi, M. R. (2017, May). TiO₂-BaTiO₃ nanocomposite for electron capture in dye-sensitized solar cells. *J Am Ceram Soc*, 100(5), 2144–2153. doi:10.1111/jace.14788 3
- Mohadesi, A., & Ranjbar, M. (2015, December). BaTiO₃/Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocomposite: synthesis, characterization, and its photovoltaic application via two-step sol-gel method. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 26(12), 9996–10001. doi:10.1007/s10854-015-3679-7 57
- Morais, S. (2023). Advances and applications of carbon nanotubes. *Nanomaterials*, 13(19). Retrieved from <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/19/2674> doi:10.3390/nano13192674 9
- Moss, T. S. (1985, October). Relations between the Refractive Index and Energy Gap of Semiconductors. *Phys. Status Solidi B*, 131(2), 415–427. doi:10.1002/pssb.2221310202 21

- Nandi, M. (2020). Synthesis and Characterization of Carbon Coated Barium Titanate Core-Shell Nanoparticles. *MSU Graduate Theses*. Retrieved from <https://bearworks.missouristate.edu/theses/3539> 51, 53
- Nawanil, C., Panprom, P., Khaosa-Ard, K., Makcharoen, W., & Vittayakorn, N. (2018, September). Effect of surface treatment on electrical properties of barium titanate carbon nanotube polydimethylsiloxane nanocomposites. *AIP Conf. Proc.*, 2010(1), 020029. doi:10.1063/1.5053205 53
- Ni, Q.-Q., Zhu, Y.-F., Yu, L.-J., & Fu, Y.-Q. (2015, December). One-dimensional carbon nanotube@barium titanate@polyaniline multiheterostructures for microwave absorbing application. *Nanoscale Res. Lett.*, 10(1), 1–8. doi:10.1186/s11671-015-0875-6 3, 17
- Okamoto, Y., & Suzuki, Y. (2014). Perovskite-type SrTiO_3 , CaTiO_3 and BaTiO_3 porous film electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122(1428), 728–731. 14, 56
- Okamoto, Y., & Suzuki, Y. (2015). Double-layer dye-sensitized solar cells using SrTiO_3 and BaTiO_3 second layer with enhanced photovoltaic performance. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(1442), 967–971. 14, 15
- Olabi, A. G., & Abdelkareem, M. A. (2022, April). Renewable energy and climate change. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 158, 112111. doi:10.1016/j.rser.2022.112111 2
- Ooi, Z. V., & Saif, A. A. (2017, August). A Study on Er^{3+} Substitution in Sol-gel BaTiO_3 Thin Films Using X-ray Line Profile Analysis. *Mater. Sci.*, 23(3), 193–199. doi:10.5755/j01.ms.23.3.16225 55
- Organization, W. M. (2022, jan). *2021 one of the seven warmest years on record, wmo consolidated data shows* (No. 19012022). Retrieved from <https://public.wmo.int/en/media/press-release/2021-one-of-seven-warmest-years-record-wmo-consolidated-data-shows#:~:text=The%20average%20global%20temperature%20in,all%20datasets%20compiled%20by%20WMO.> 2
- Osman, K. I. (2022, June). *Synthesis and characterization of BaTiO_3 ferroelectric material*. Retrieved from https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:44079115 ([Online; accessed 28. May. 2022]) 53
- Palchoudhury, S., Baalousha, M., & Lead, J. R. (2015). Chapter 5 – methods for measuring concentration (mass, surface area and number) of nanomaterials.

- In M. Baalousha & J. R. Lead (Eds.), *Characterization of nanomaterials in complex environmental and biological media* (Vol. 8, p. 153-181). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-099948-7.00005-1 30
- Palmero, P. (2021). Synthesis of ceramic powders by wet chemical routes. In M. Pomeroy (Ed.), *Encyclopedia of materials: Technical ceramics and glasses* (p. 27-39). Oxford: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-818542-1.00035-7 15
- Panomsuwan, G., & Manuspiya, H. (2019, March). Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO₃ particles synthesized by sol-gel method. *Mater. Res. Express*, 6(6), 065062. doi:10.1088/2053-1591/ab101b 51, 54
- Paswan, S. K., Kumari, S., Kar, M., Singh, A., Pathak, H., Borah, J. P., & Kumar, L. (2021, April). Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature. *J. Phys. Chem. Solids*, 151, 109928. doi:10.1016/j.jpcs.2020.109928 25, 28, 53
- Pentassuglia, S., Agostino, V., & Tommasi, T. (2018). Electroactive biofilm: A biotechnological resource. In K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of interfacial chemistry* (p. 110-123). Oxford: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13461-4 19
- Pillai, S. K., Augustyn, W. G., Rossouw, M. H., & McCrindle, R. I. (2008, July). The Effect of Calcination on Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Dc-Arc Discharge. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8(7), 3539–3544. doi:10.1166/jnn.2008.115 17
- Pitiphattharabun, S., Sato, N., Panomsuwan, G., & Jongprateep, O. (2022, January). Electrocatalytic Properties of a BaTiO₃/MWCNT Composite for Citric Acid Detection. *Catalysts*, 12(1), 49. doi:10.3390/catal12010049 54
- Qasrawi, A. F. (2006, August). Temperature dependence of the direct allowed transitions band gap and optical constants of polycrystalline α -In₂Se₃ thin films. *Thin Solid Films*, 514(1), 267–271. doi:10.1016/j.tsf.2006.02.028 20
- Rajamanickam, N., Jayakumar, K., & Ramachandran, K. (2017, February). Influence of Mn ion on flower shaped perovskite BaTiO₃ nanostructures based dye-sensitized solar cell. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 9, 19–25. doi:10.1016/j.nanoso.2016.12.003 55, 57
- Renu, C. (2014). *Structural, Elastic and Thermal Properties of BaTiO₃* (Vol. 7) (No. 2). Invertis University. Retrieved from <https://indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:ijst1&volume=7&issue=2&article=002> 28, 93

- Robins, L. H., Kaiser, D. L., Rotter, L. D., & Stauf, G. T. (1994, December). Raman Spectroscopy of Barium Titanate Thin Films. *MRS Online Proc. Libr.*, 341(1), 315–320. doi:10.1557/PROC-341-315 52
- RRUFF. (2022, June). *Barioperovskite - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry*. Retrieved from <https://rruff.info/Barioperovskite> ([Online; accessed 23. Jun. 2022]) 52, 53
- Sadikin, S., Rahman, M., & Umar, A. (2017a). TiO₂-BaTiO₃ composite films as photoanode for dye sensitized solar cell: Effect of BaTiO₃ content. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 20(3). doi:10.14447/jnmes.v20i3.325 14, 56
- Sadikin, S., Rahman, Mohd. Y. Abd., & Umar, A. (2017b). TiO₂-BaTiO₃ Composite Films as Photoanode for Dye Sensitized Solar Cell: Effect of BaTiO₃ Content. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*. Retrieved from <https://www.semanticscholar.org/paper/TiO2-BaTiO3-Composite-Films-as-Photoanode-for-Dye-Sadikin-Rahman/0622365c20b229085da2241088a8ead523844c47> 57
- Sagadevan, S., & Podder, J. (2015). Investigation of Structural, SEM, TEM and Dielectric Properties of BaTiO₃ nanoparticles. *undefined*. Retrieved from <https://www.semanticscholar.org/paper/Investigation-of-Structural%2C-SEM%2C-TEM-and-of-BaTiO3-Sagadevan-Podder/b6605edc9f3d90fe53e97e819a367cdcfaf701c9> 51
- Sansonetti, J. E., & Martin, W. C. (2005, December). Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34(4), 1559–2259. doi:10.1063/1.1800011 21
- Schick, C., Lexa, D., & Leibowitz, L. (2012, October). Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis. In *Characterization of Materials* (pp. 1–13). Chichester, England, UK: John Wiley & Sons, Ltd. doi:10.1002/0471266965.com030.pub2 21
- Schoeni, N., & Chapuis, G. (2022, June). *Reciprograph*. Retrieved from <https://www.epfl.ch/schools/sb/research/iphys/teaching/crystallography/reciprograph> ([Online; accessed 15. Jun. 2022]) 43
- Somdee, A. (2019, March). Improved photovoltaic efficiency of dye sensitized solar cells by decorating TiO₂ photoanode with barium titanate oxide. *J. Alloys Compd.*, 777, 1251–1257. doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.085 56, 57

- Soundarya Mary, A., Bhojanaa, K. B., Murugan, P., & Pandikumar, A. (2021, December). Experimental and theoretical study on optimizing $CaxBa_{1-x}SnO_3$ perovskite materials as photoanode of dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.*, 888, 161439. doi:10.1016/j.jallcom.2021.161439 56
- Speakman, S. A. (2012). Profile fitting for analysis of xrpd data using highscore plus v3. *Massachusetts Institute of Technology, Cambridge MA.* 29, 54
- Sun, D., Jin, X., Liu, H., Zhu, J., Zhu, Y., & Zhu, Y. (2007, September). Investigation on FTIR Spectrum of Barium Titanate Ceramics Doped with Alkali Ions. *Ferroelectrics*, 355(1), 145–148. doi:10.1080/00150190701517630 41, 53
- Taleshi, F. (2015, May). Study of morphology and band gap energy of TiO_2 -carbon nanotube nanocomposite. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 26(5), 3262–3267. doi:10.1007/s10854-015-2825-6 51
- Thanki, A. A., & Goyal, R. K. (2016, November). Study on effect of cubic- and tetragonal phased $BaTiO_3$ on the electrical and thermal properties of polymeric nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.*, 183, 447–456. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.08.052 54
- Toby, B. H. (2006, March). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr.*, 21(1), 67–70. doi:10.1154/1.2179804 29, 54
- Torres-Rivero, K., Bastos-Arrieta, J., Fiol, N., & Florido, A. (2021). Chapter ten - metal and metal oxide nanoparticles: An integrated perspective of the green synthesis methods by natural products and waste valorization: applications and challenges. In S. K. Verma & A. K. Das (Eds.), *Biosynthesized nanomaterials* (Vol. 94, p. 433-469). Elsevier. doi:10.1016/bs.coac.2020.12.001 24
- US Research Nanomaterials, I. (2022, June). *Barium Titanate $BaTiO_3$ Nanopowder / Nanoparticles ($BaTiO_3$, 99.9%, 100nm, Cubic)*. Retrieved from <https://www.us-nano.com/inc/sdetail/362> ([Online; accessed 30. May. 2022]) 54
- Vaitkus, A., Merkys, A., Sander, T., Quirós, M., Thiessen, P. A., Bolton, E. E., & Gražulis, S. (2023, December). A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database. *Journal of Cheminformatics*, 15(1). Retrieved from <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00780-2> (Publisher: Springer Science and Business Media LLC) doi:10.1186/s13321-023-00780-2 29

- Vargas, J. R. (2023, December). *Nanotubos de carbono. Aplicações dos nanotubos de carbono - Brasil Escola*. Retrieved from <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/nanotubos-carbono.htm> ([Online; accessed 3. Dec. 2023]) 9
- Veerapandiyan, V. K., Khosravi H, S., Canu, G., Feteira, A., Buscaglia, V., Reichmann, K., & Deluca, M. (2020, October). B-site vacancy induced Raman scattering in BaTiO₃-based ferroelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, *40*(13), 4684–4688. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.051 52
- Venkateswaran, U. D., Naik, V. M., & Naik, R. (1998, December). High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, *58*(21), 14256–14260. doi:10.1103/PhysRevB.58.14256 53
- Vijatovic Petrovic, M. M., Bobic, J. D., & Stojanovic, B. D. (2018). 26 – bulk composite multiferroics: Batio₃–ferrites. In B. D. Stojanovic (Ed.), *Magnetic, ferroelectric, and multiferroic metal oxides* (p. 545-557). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-811180-2.00026-8 9
- Wen, S., Liu, J., & Deng, J. (2021, January). Chapter 3 - Methods for the detection and composition study of fluid inclusions. In *Fluid Inclusion Effect in Flotation of Sulfide Minerals* (pp. 27–68). Waltham, MA, USA: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-819845-2.00003-X 25
- Wiley, J., & Inc., S. (2022, June). *SpectraBase, SpectraBase Compound ID=BCph2J7FfTL*. Wiley. Retrieved from <https://spectrabase.com/compound/BCph2J7FfTL#names> ([Online; accessed 23. Jun. 2022]) 52
- Worsley, K. A., Kalinina, I., Bekyarova, E., & Haddon, R. C. (2009, December). Functionalization and Dissolution of Nitric Acid Treated Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, *131*(50), 18153–18158. doi:10.1021/ja906267g 16
- Xiao, C. J., Jin, C. Q., & Wang, X. H. (2008, October). Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, *111*(2), 209–212. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.01.020 55
- Yasmeen, S., Iqbal, F., Munawar, T., Nawaz, M. A., Asghar, M., & Hussain, A. (2019). Synthesis, structural and optical analysis of surfactant assisted zno/nio nanocomposites prepared by homogeneous precipitation method. *Ceramics International*, *45*(14), 17859-17873. doi:10.1016/j.ceramint.2019.06.001 27
- Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A., & Ali, H. (2019, January). Chapter 3 - Surfaces for

- Self-Cleaning. In *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility* (pp. 45–98). Waltham, MA, USA: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3 18, 19
- Yoon, J., Kim, U., Yoo, Y., Byeon, J., Lee, S.-K., Nam, J.-S., ... Jeon, I. (2021, April). Foldable Perovskite Solar Cells Using Carbon Nanotube-Embedded Ultrathin Polyimide Conductor. *Adv. Sci.*, 8(7), 2004092. doi:10.1002/advs.202004092 9
- Yu, J., & Chu, J. (2004, 01). Nanocrystalline barium titanate. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 6. Retrieved from <https://ebsi.pub/nanocrystalline-barium-titanate-1588830624.html> 54
- Yu, J., Fan, J., & Cheng, B. (2011, September). Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ hollow spheres/carbon nanotube composite films. *J. Power Sources*, 196(18), 7891–7898. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.014 10, 14, 55
- Zali, N. M., Mahmood, C. S., Mohamad, S. M., Foo, C. T., & Murshidi, J. A. (2014, February). X-ray diffraction study of crystalline barium titanate ceramics. *AIP Conf. Proc.*, 1584(1), 160–163. doi:10.1063/1.4866124 54
- Zhang, Y., Chen, C., Gao, R., Xia, F., Li, Y., & Che, R. (2015, November). Abnormal cubic-tetragonal phase transition of barium strontium titanate nanoparticles studied by in situ Raman spectroscopy and transmission electron microscopy heating experiments. *Appl. Phys. Lett.*, 107(18), 182902. doi:10.1063/1.4935027 55
- Zhu, Y., Ni, Q.-Q., & Fu, Y.-Q. (2014, 12). One-dimensional barium titanate coated multi-walled carbon nanotube heterostructures: Synthesis and electromagnetic absorption properties. *RSC Adv.*, 5. doi:10.1039/C4RA11784K 54, 55

ANEXOS

A. Refinamiento Rietveld

Figura 20

Refinamiento rietveld de BTO puro realizado en PANanalytical HighScore®.

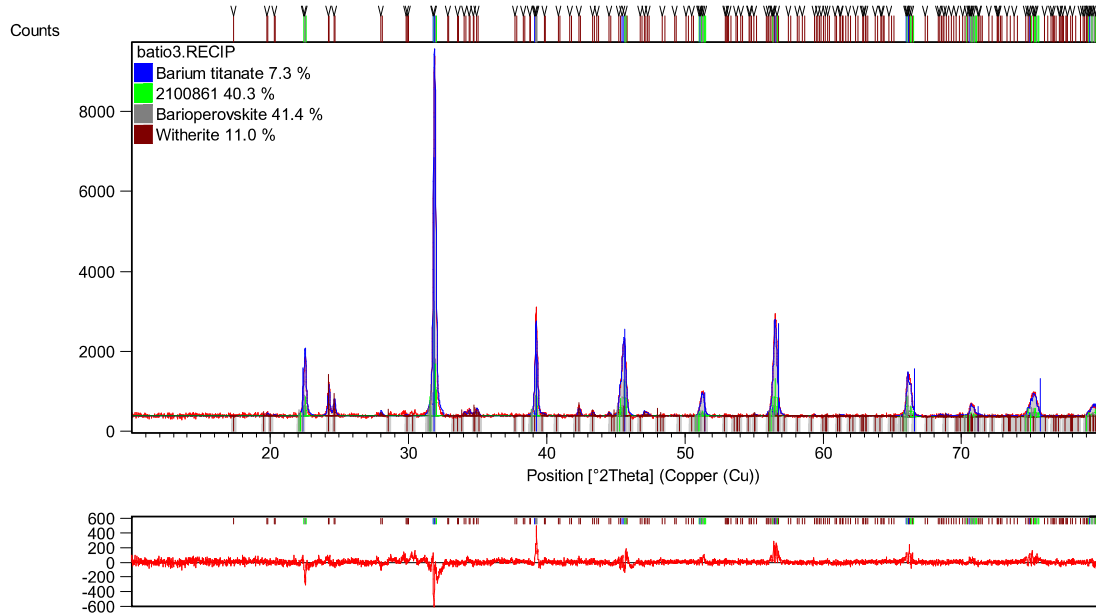


Figura 21

Refinamiento rietveld de BTO con 3% de CNMW realizado en PANanalytical HighScore®.

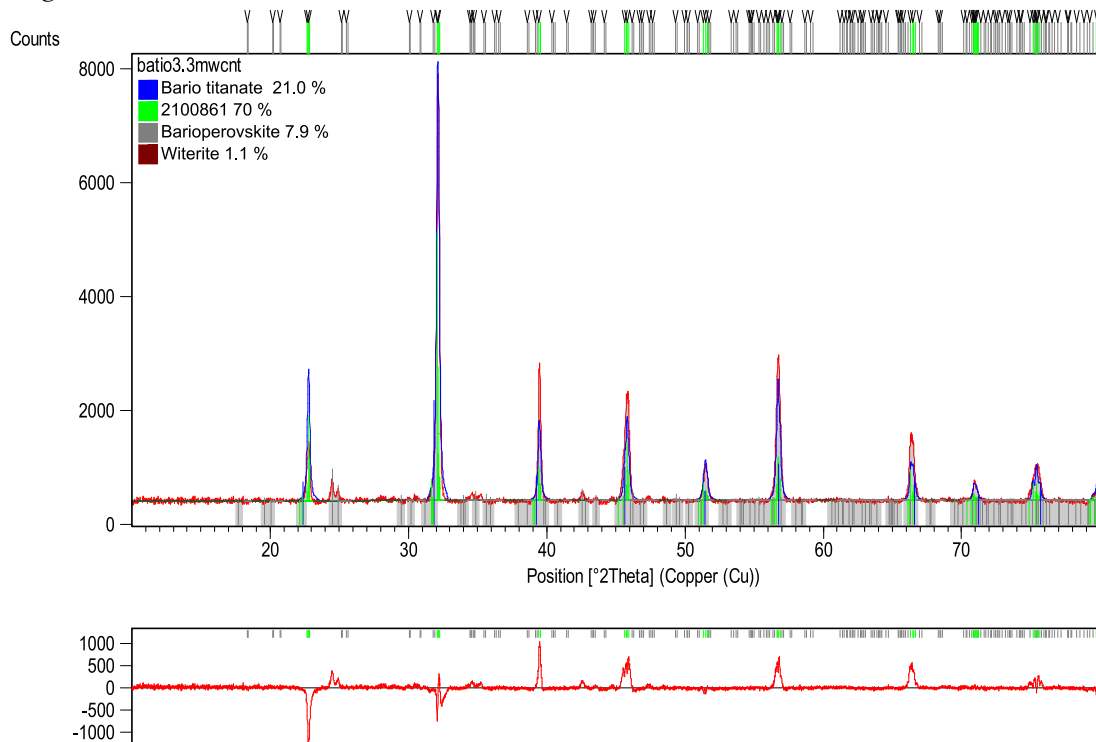


Figura 22

Refinamiento rietveld de BTO con 6% de CNMW realizado en PANanalytical HighScore®.

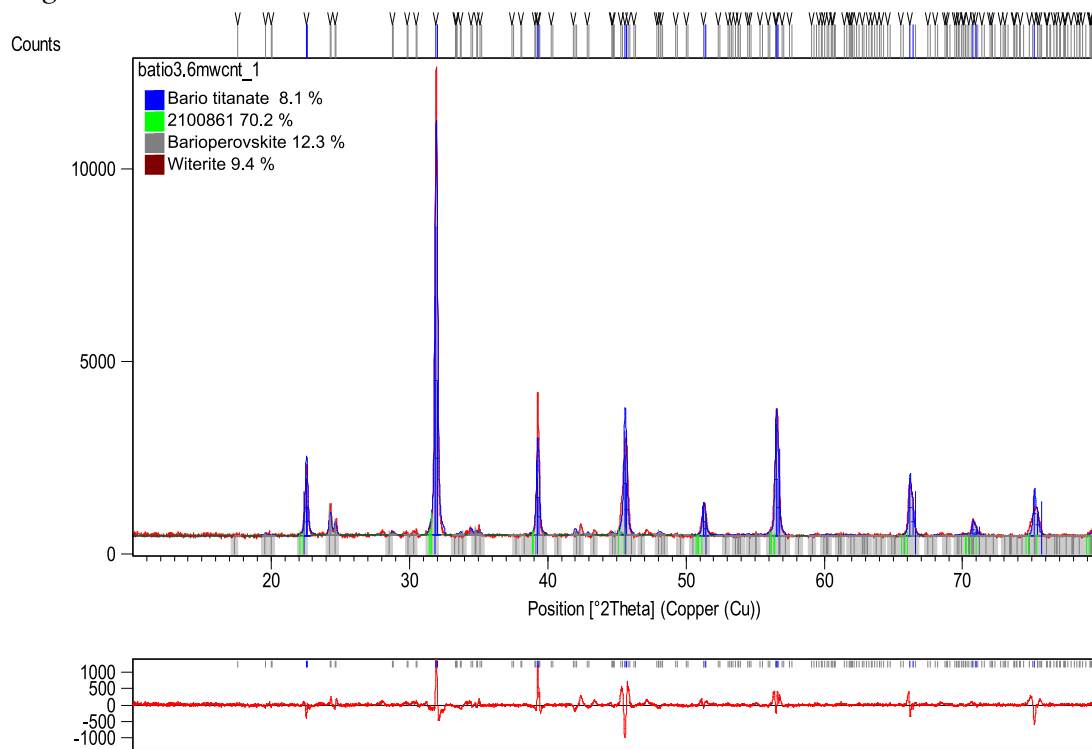
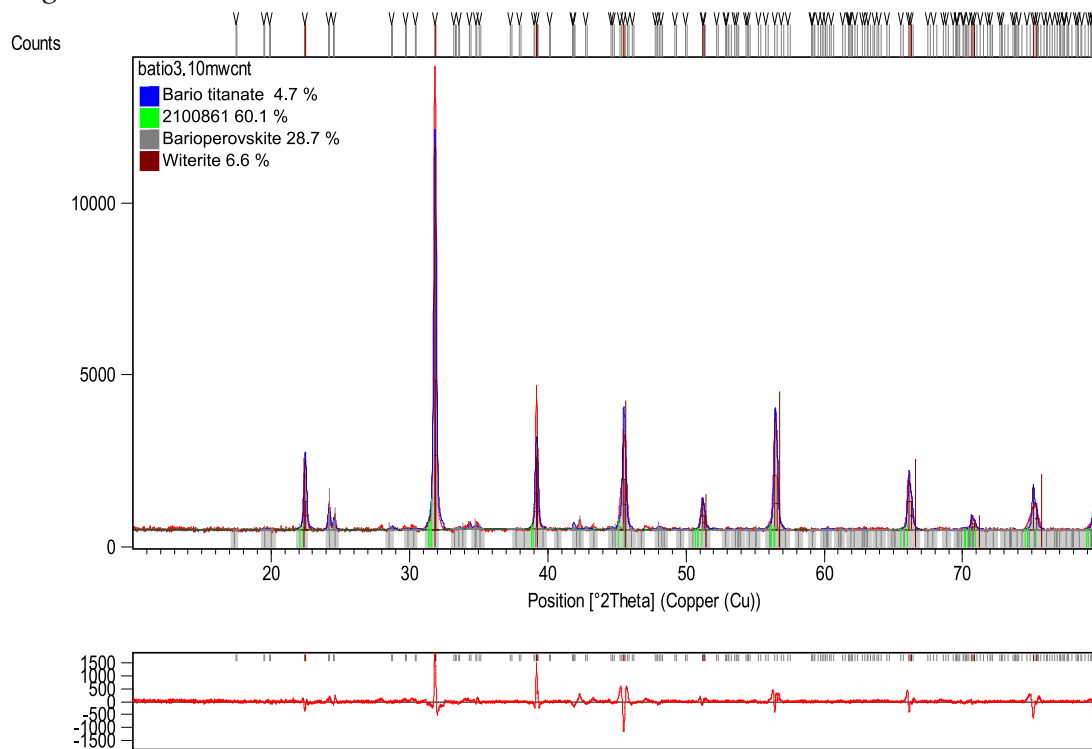


Figura 23

Refinamiento rietveld de BTO con 10% de CNMW realizado en PANanalytical HighScore®.



B. Ocupación de los átomos

Figura 24

Ocupación de los átomos en titanato de bario cúbico.

Ocupancia de los átomos BTO cubico

BTO

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	1b	1.000000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000
Ti	1a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
O	3d	1.000000	0.500000	0.000000	0.000000	0.500000

BTO3CNMW

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	1b	1.000000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000
Ti	1a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
O	3d	1.000000	0.500000	0.000000	0.000000	0.500000

BTO6CNMW

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	1b	1.000000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000
Ti	1a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
O	3d	1.000000	0.500000	0.000000	0.000000	0.500000

BTO10CNMW

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	1b	1.000000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000
Ti	1a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
O	3d	1.000000	0.500000	0.000000	0.000000	0.500000

Figura 25

Ocupación de los átomos en titanato de bario ortogonal.

Ocupancia de los átomos BTO perovskite

BTO

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	2b	1.000000	0.500000	0.000000	0.510000	0.500000
Ti	2a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
O1	2b	1.000000	0.500000	0.000000	0.020000	0.500000
O2	4d	1.000000	0.000000	0.253000	0.273000	0.500000

BTO3CNMW

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	2a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
Ti	2b	1.000000	0.500000	0.000000	0.490000	1.263309
O1	2a	1.000000	0.000000	0.000000	0.010000	3.553056
O2	4e	1.000000	0.500000	0.247500	0.260400	2.210790

BTO6CNMW

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	2b	1.000000	0.500000	0.000000	0.514300	0.094748
Ti	2a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.402680
O1	2b	1.000000	0.500000	0.000000	0.025300	0.434262
O2	4d	1.000000	0.000000	0.256100	0.265970	0.244766

BTO10CNMW

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ba	2b	1.000000	0.500000	0.000000	0.507900	0.500000
Ti	2a	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.584280
O1	2b	1.000000	0.500000	0.000000	0.015800	0.378992
O2	4d	1.000000	0.000000	0.254400	0.259790	0.252662

Figura 26

Ocupación de los átomos en titanato de bario tetragonal.

BTO 0C							
Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/10 ⁴ pm ²	
Ba	1d		1	0.5	0.5	0.5	0.5
Ti	1a		1	0	0	0	0.5
O1	1b		1	0	0	0.5	0.5
O2	2f		1	0	0.5	0	0.5

BTO 3C							
Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/10 ⁴ pm ²	
BA1	1b		1	0.5	0.5	0.518	0.5
TI1	1a		1	0	0	0	0.5
O1	1a		1	0	0	0.534	0.5
O2	2c		1	0.5	0	0.033	0.5

BTO 6C							
Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/10 ⁴ pm ²	
BA1	1b		1	0.5	0.5	0.518	0.5
TI1	1a		1	0	0	0	0.5
O1	1a		1	0	0	0.534	0.5
O2	2c		1	0.5	0	0.033	0.5

BTO10C							
Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/10 ⁴ pm ²	
Ba	1b		1	0.5	0.5	0.518	0.5
Ti	1a		1	0	0	0	0.5
O1	1a		1	0	0	0.534	0.5
O2	2c		1	0.5	0	0.033	0.5

C. Celda unitaria

Figura 27

Celda unitaria de la fase cubica de titanato de bario.

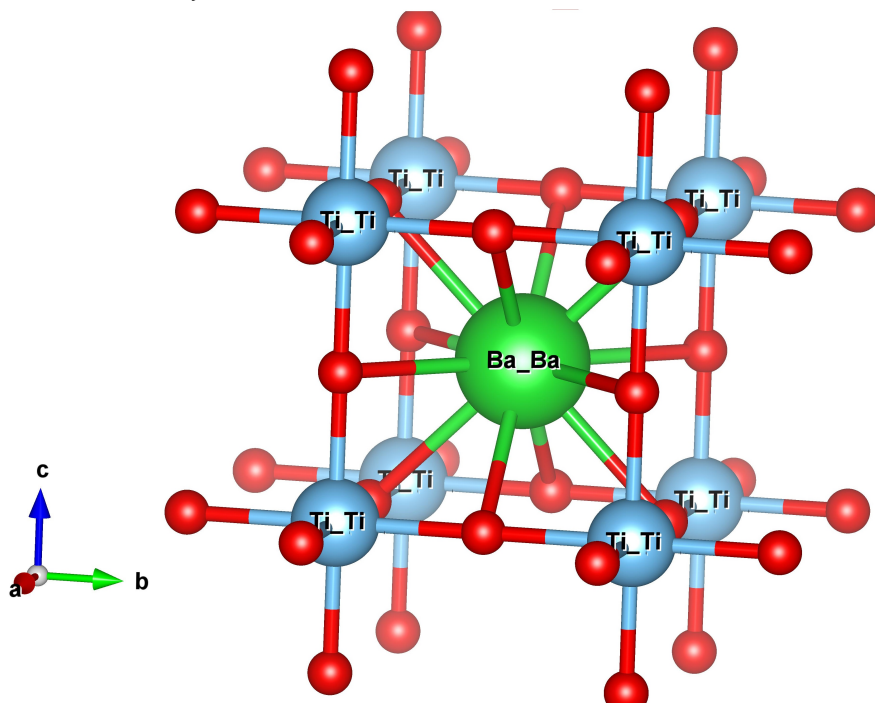


Figura 28

Celda unitaria de la fase ortorombica de titanato de bario.

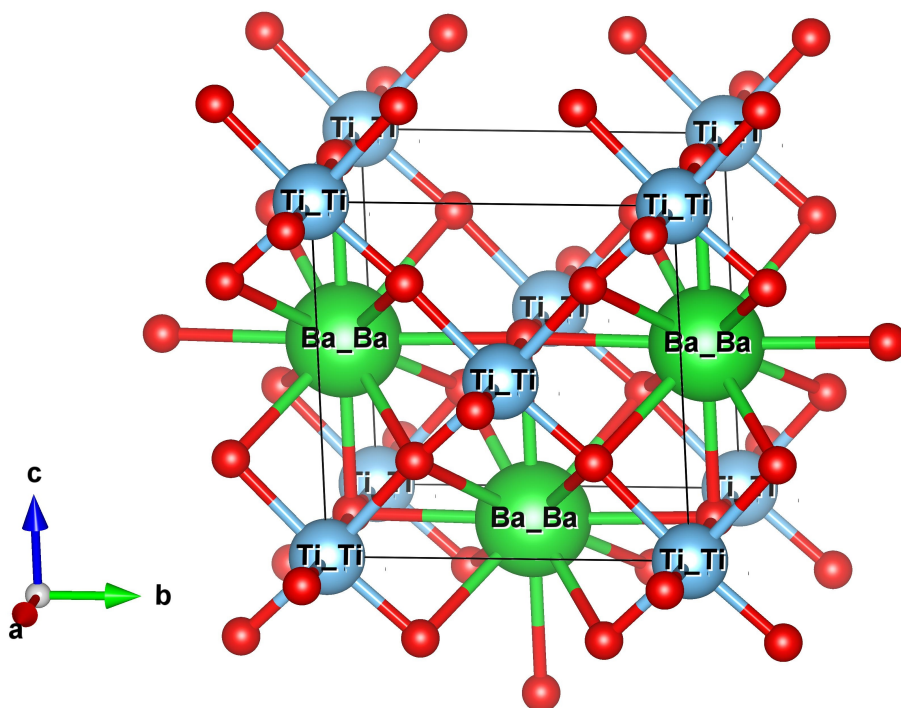
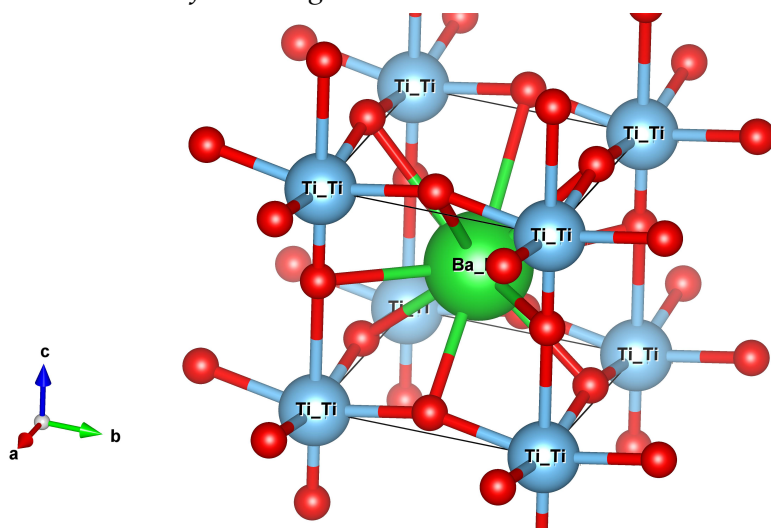


Figura 29

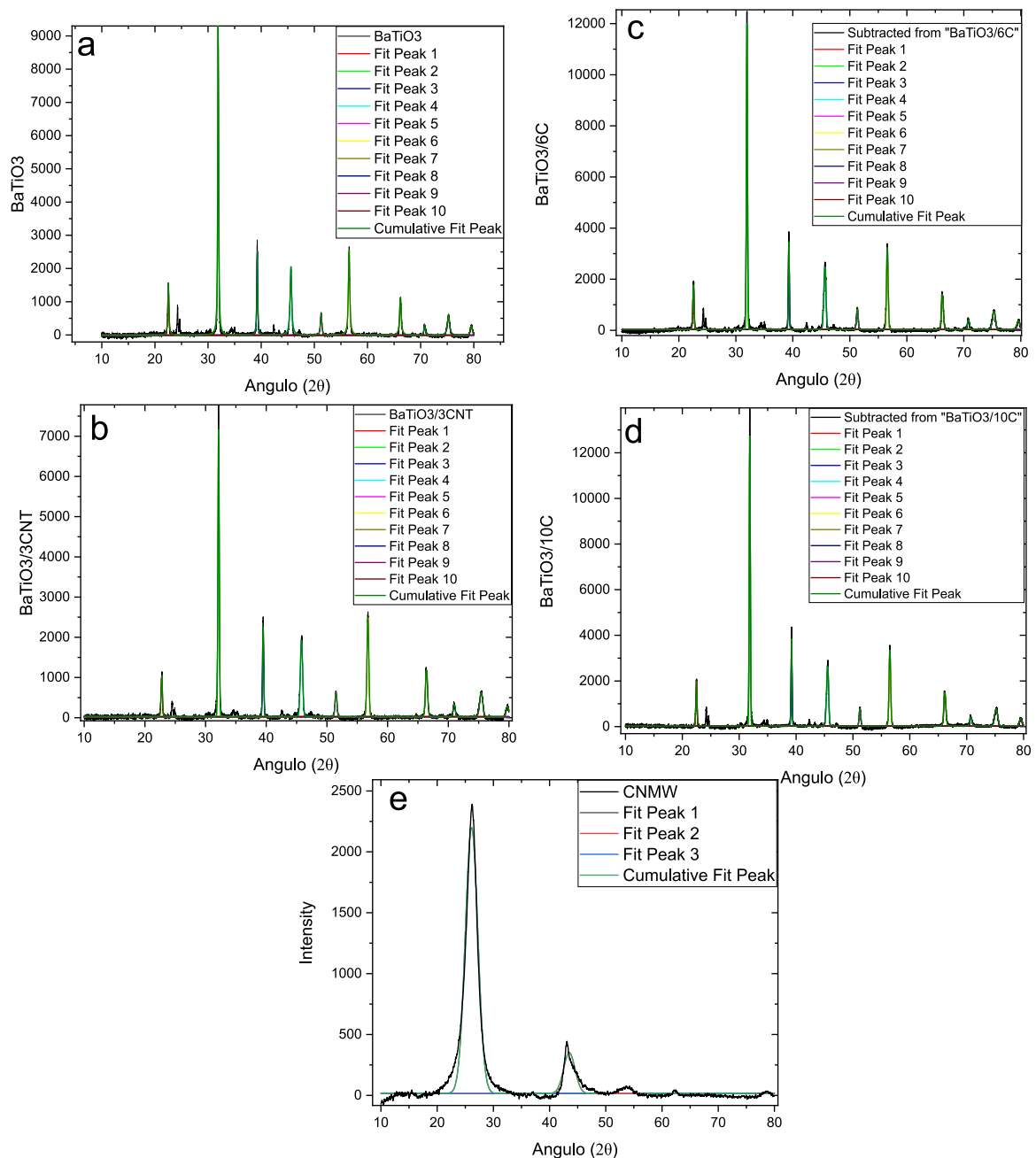
Celda unitaria de la fase tetragonal de titanato de bario.



D. Williamson-hall

Figura 30

Aproximación gaussiana de los resultados por DRX.



Nota. a) muestra la DRX por aproximación gaussiana de BTO, b) muestra la DRX por aproximación gaussiana de BTO 3%CNMW, c) muestra la DRX por aproximación gaussiana de BTO 6%CNMW, d) muestra la DRX por aproximación gaussiana de BTO 10%CNMW, e) muestra la DRX por aproximación gaussiana de CNMW.

E. Evidencia Fotográfica

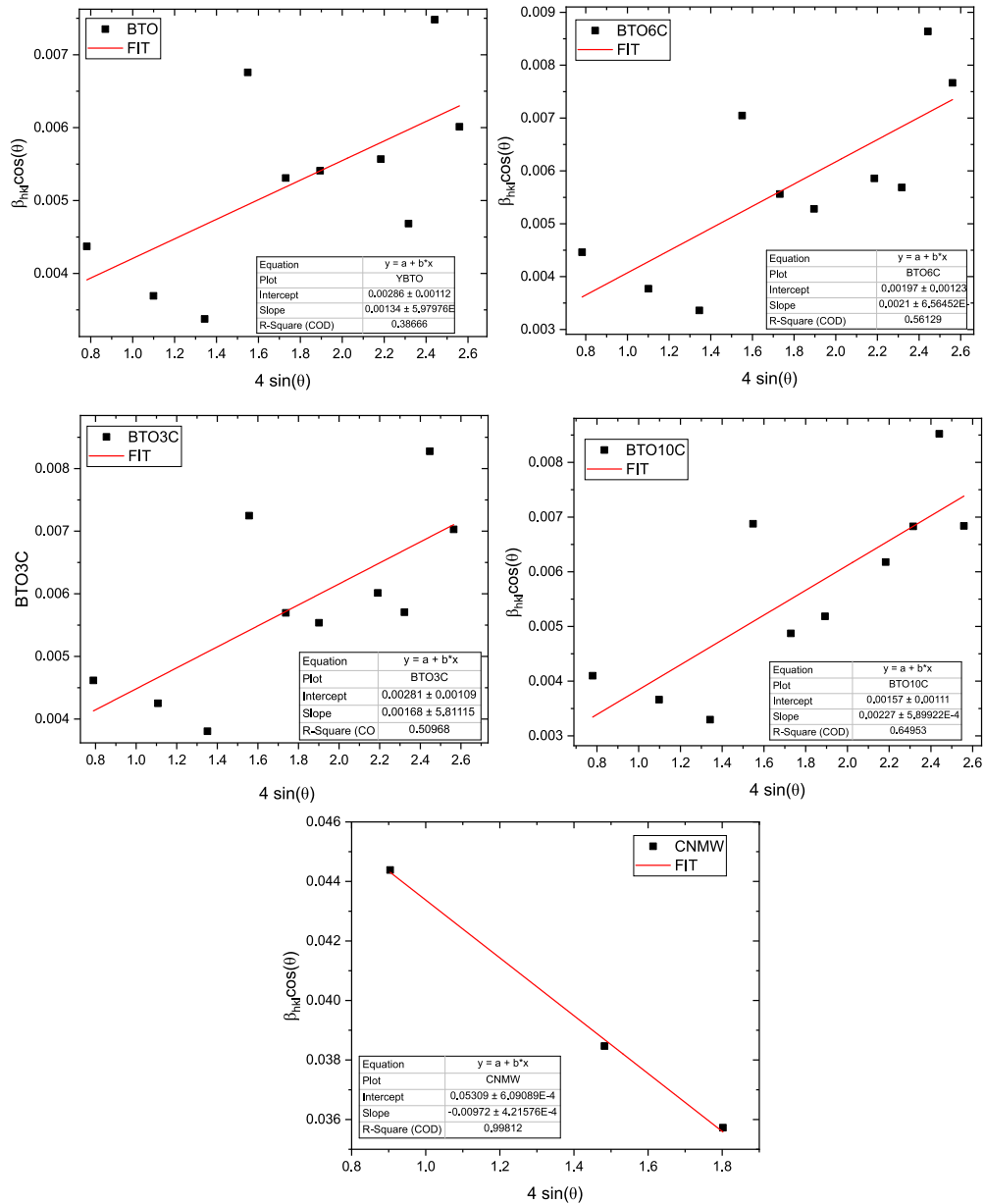
Figura 32

Muestras de titanato de bario con CNMW.



Figura 31

Método gráfico Williamson-hall.



Nota. Representación gráfica del método Williamson Hall, cada recuadro de cada imagen indica el tipo de muestra.

Figura 33

Método Spin-coating para películas delgadas.

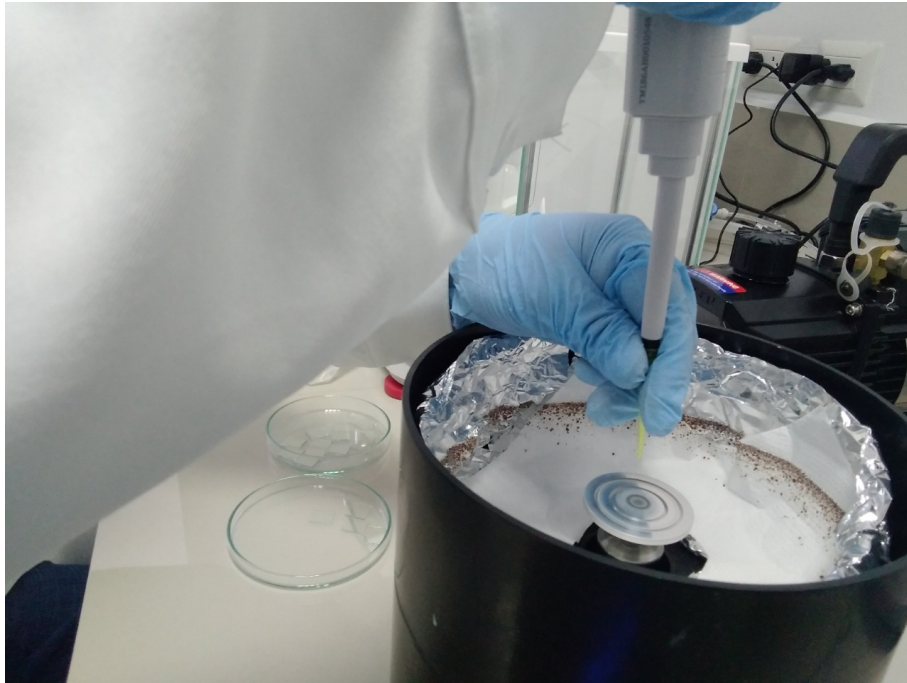


Figura 34

Películas delgadas de $b\text{BaTiO}_3$.



Figura 35

Películas delgadas de BTO/CNMW.

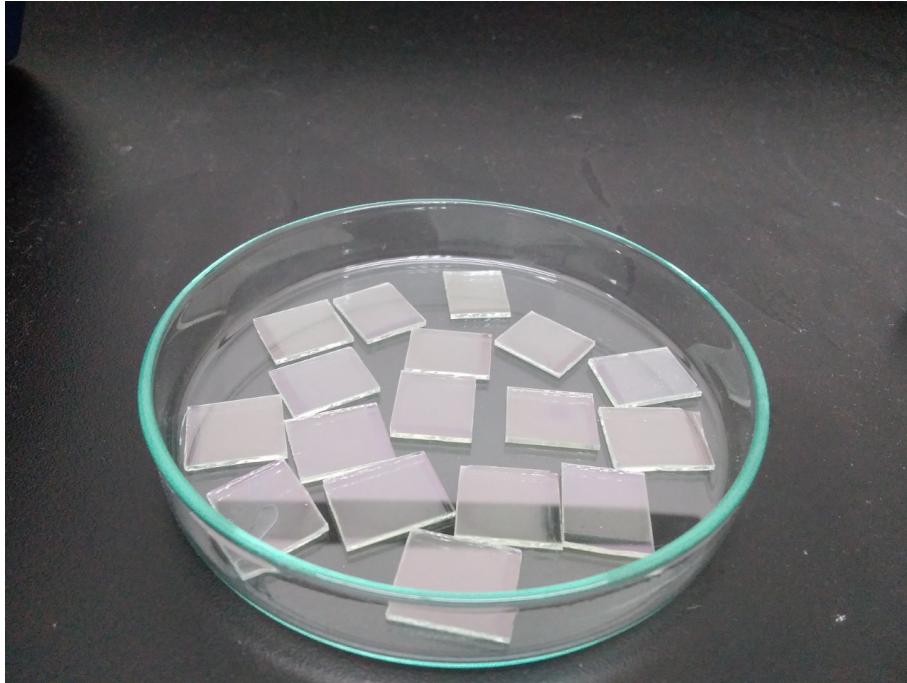


Figura 36

Secado a 90 °C de las películas delgadas de BTO/CNMW.

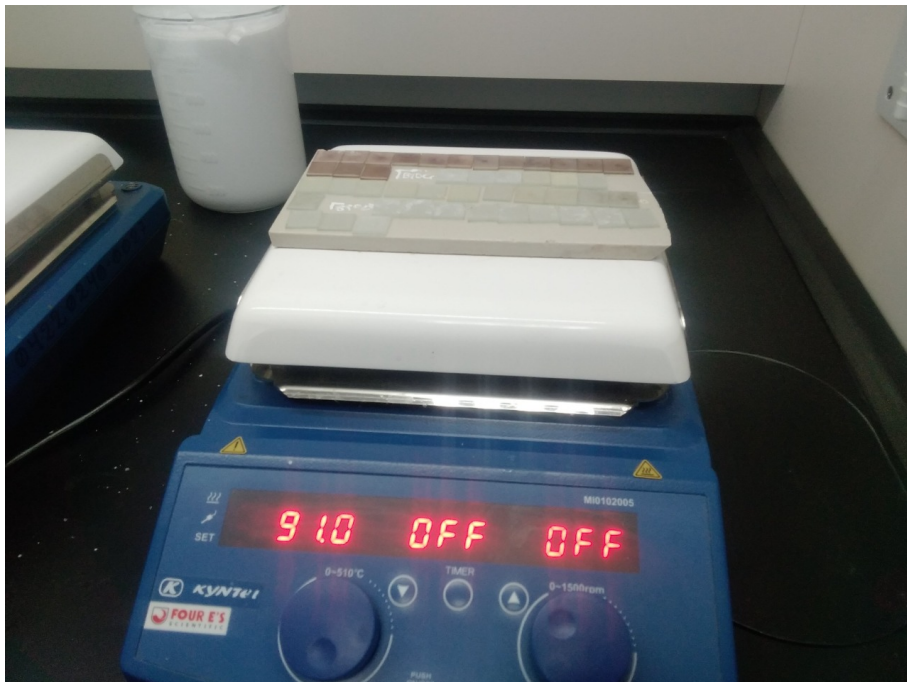


Figura 37

Muestras de nanopartículas de BTO/CNMW.

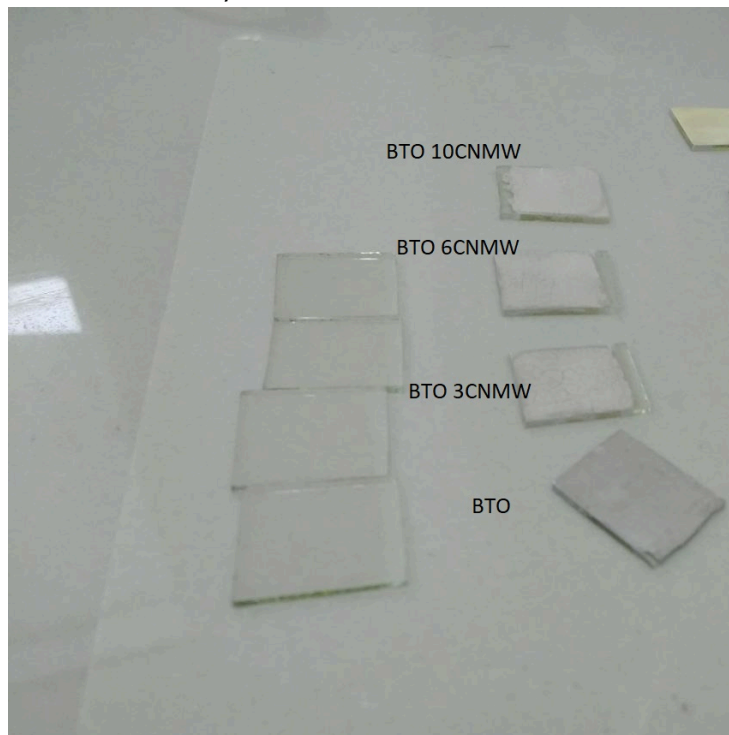


Tabla 12

Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario.

Posición 2θ	FWHM β	D (nm)	Dislocación $\times 10^{-4}$	Micro-deformación (ϵ)	Desplazamiento (\AA)	$4 \sin \theta$	$\beta_{hkl} \cos \theta$
22,5259	0,2554	36,3895	7,5517	5,5949	4,0719	0,7812	0,0044
31,9043	0,2201	43,0742	5,3897	3,3590	2,8937	1,0993	0,0037
39,2501	0,2054	47,1126	4,5053	2,5131	2,3679	1,3435	0,0034
45,5766	0,4200	23,5381	18,0491	4,3617	2,0533	1,5493	0,0068
51,2713	0,3374	29,9582	11,1421	3,0680	1,8382	1,7306	0,0053
56,5291	0,3519	29,4012	11,5683	2,8561	1,6795	1,8942	0,0054
66,1983	0,3809	28,5615	12,2585	2,5495	1,4564	2,1844	0,0056
70,7627	0,3292	33,9586	8,6716	2,0224	1,3735	2,3161	0,0047
75,2240	0,5411	21,2602	22,1240	3,0647	1,3031	2,4412	0,0075
79,5473	0,4482	26,4589	14,2842	2,3492	1,2431	2,5590	0,0060
Promedio		31,9713	11,5545	3,1738	2,0281		

Nota. los datos se calcularon para $k=1$ y $\lambda = 1,5906$, la microdeformación esta expresado en $\times 10^{-3}$.

Figura 38

Proceso de calcinado de películas delgadas de BTO/CNMW.



Figura 39

Inmersión en colorante N719.

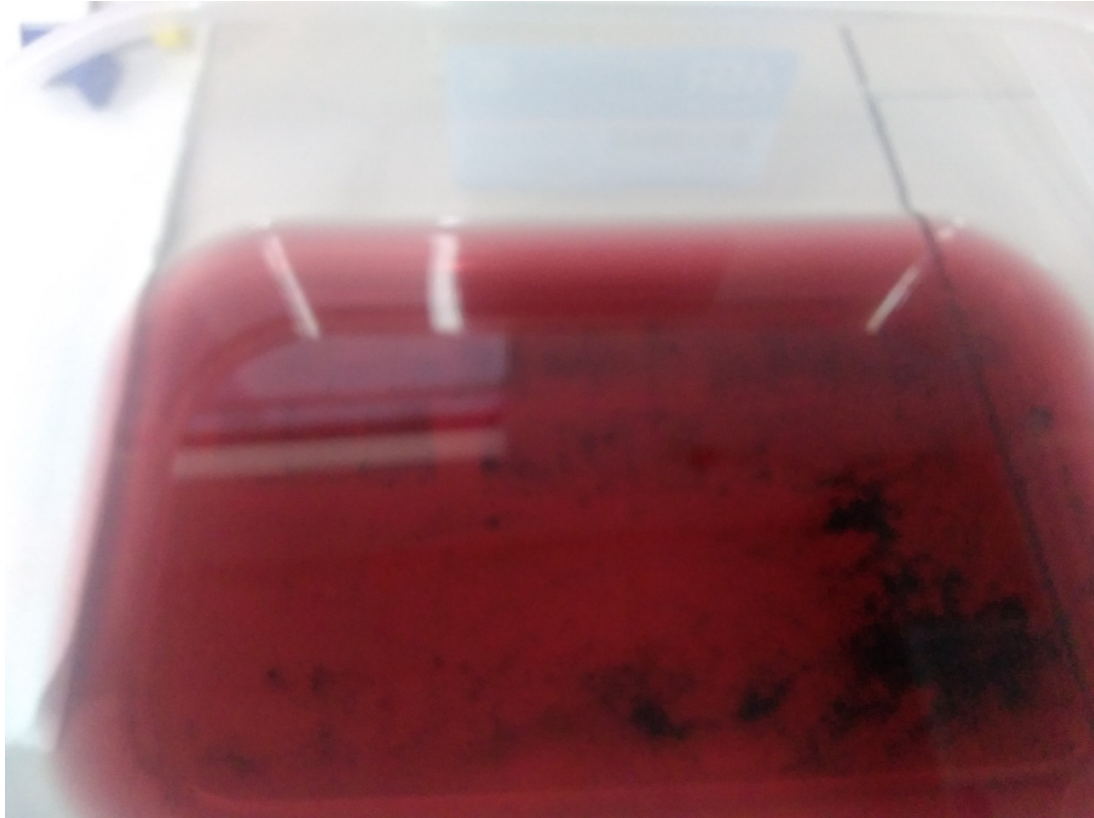


Figura 40

Proceso de medición del desempeño de las CSSC de BTO/CNMW.



Figura 41

CSSC de BTO/CNMW.



Tabla 13

Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario con 3 % de CNMW.

Posición 2 θ	FWHM β	D (nm)	Dislocación $\times 10^{-4}$	Micro-deformación (ϵ)	Dislocación (Å)	$4 \sin \theta$	$\beta_{hkl} \cos \theta$
22,7701	0,2698	34,4528	8,4246	5,8469	4,0288	0,7896	0,0046
32,1448	0,2535	37,4159	7,1431	3,8388	2,8727	1,1074	0,0043
39,4869	0,2316	41,8077	5,7212	2,8156	2,3543	1,3512	0,0038
45,8052	0,4508	21,9477	20,7597	4,6556	2,0436	1,5567	0,0072
51,4928	0,3623	27,9246	12,8241	3,2782	1,8309	1,7376	0,0057
56,7507	0,3606	28,7250	12,1194	2,9129	1,6735	1,9010	0,0055
66,4080	0,4118	26,4486	14,2953	2,7455	1,4523	2,1905	0,0060
70,9740	0,4015	27,8767	12,8682	2,4572	1,3700	2,3221	0,0057
75,4209	0,5994	19,2192	27,0725	3,3826	1,3002	2,4467	0,0083
79,7580	0,5248	22,6283	19,5298	2,7408	1,2404	2,5647	0,0070
Promedio		28,8447	14,0758	3,4674	2,0167		

Nota. los datos se calcularon para $k=1$ y $\lambda = 1,5906$, la microdeformación esta expresado en $\times 10^{-3}$.

Tabla 14

Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario con 6 % de CNMW.

Posición 2 θ	FWHM β	D (nm)	Dislocación $\times 10^{-4}$	Micro-deformación (ϵ)	Dislocación (Å)	$4 \sin \theta$	$\beta_{hkl} \cos \theta$
22,5647	0,2606	35,6548	7,8662	5,7006	4,0650	0,7826	0,0045
31,9473	0,2247	42,1892	5,6182	3,4250	2,8899	1,1008	0,0038
39,2964	0,2044	47,3337	4,4633	2,4985	2,3652	1,3450	0,0034
45,6252	0,4380	22,5732	19,6252	4,5435	2,0512	1,5509	0,0070
51,3103	0,3536	28,5929	12,2316	3,2122	1,8369	1,7318	0,0056
56,5769	0,3436	30,1190	11,0235	2,7859	1,6782	1,8956	0,0053
66,2409	0,4008	27,1473	13,5690	2,6808	1,4555	2,1856	0,0059
70,8029	0,3998	27,9662	12,7859	2,4545	1,3729	2,3172	0,0057
75,2676	0,6250	18,4136	29,4934	3,5367	1,3025	2,4424	0,0086
79,6038	0,5717	20,7487	23,2284	2,9939	1,2424	2,5605	0,0077
Promedio		30,0738	13,9905	3,3832	2,0260		

Nota. los datos se calcularon para $k=1$ y $\lambda = 1,5906$, la microdeformación esta expresado en $\times 10^{-3}$.

Tabla 15*Cálculo de propiedades estructurales de titanato de bario con 10 % de CNMW.*

Posición 2θ	FWHM β	D (nm)	Dislocación ×10 ⁻⁴	Micro-deformación (ε)	Dislocación (Å)	4 sin θ	β _{hkl} cos θ
22,4771	0,2394	38,8090	6,6395	5,2574	4,0807	0,7796	0,0041
31,8573	0,2182	43,4383	5,2997	3,3357	2,8979	1,0978	0,0037
39,2051	0,2005	48,2598	4,2937	2,4560	2,3705	1,3420	0,0033
45,5345	0,4273	23,1308	18,6904	4,4423	2,0551	1,5480	0,0069
51,2279	0,3097	32,6380	9,3876	2,8183	1,8397	1,7292	0,0049
56,4904	0,3372	30,6799	10,6241	2,7388	1,6805	1,8930	0,0052
66,1588	0,4224	25,7496	15,0820	2,8294	1,4571	2,1832	0,0062
70,7305	0,4798	23,2912	18,4338	2,9498	1,3741	2,3151	0,0068
75,1795	0,6162	18,6643	28,7063	3,4927	1,3038	2,4400	0,0085
79,5132	0,5096	23,2622	18,4799	2,6730	1,2436	2,5581	0,0068
Promedio		30,7923	13,5637	3,2993	2,0303		

Nota. los datos se calcularon para k=1 y λ = 1,5906, la microdeformación esta expresado en ×10⁻³.

Tabla 16*Cálculo de propiedades estructurales de CNMW.*

Posición 2θ	FWHM β	D (nm)	Dislocación ×10 ⁻⁴	Micro-deformación (ε)	Dislocación (Å)	4 sin θ	β _{hkl} cos θ
26,1266	2,6106	3,5837	778,6267	3,5186	49,0914	0,9041	0,0444
43,5091	2,3731	4,1349	584,8924	2,1458	25,9476	1,4825	0,0385
53,5494	2,2926	4,4525	504,4266	1,7654	19,8254	1,8019	0,0357
Promedio		4,0570	622,6486	2,4766	31,6214		

Nota. los datos se calcularon para k=1 y λ = 1,5906, la microdeformación esta expresado en ×10⁻³.

F. Contantes elásticas

Tabla 17

Las constantes elásticas.

Constantes	BTO cúbico
C_{11}	267.5
C_{12}	154.3
C_{44}	121.3
S_{11}	0.00646788
S_{22}	-0.00236604
S_{33}	0.00824402

Nota. C_{ij} son valores a 0 °C del BTO cúbico (Renu, 2014) y S_{ij} son constantes de la ecuación 24.

G. Indices de Miller

Figura 42

Indices de Miller de titanato de bario en fase cúbica.

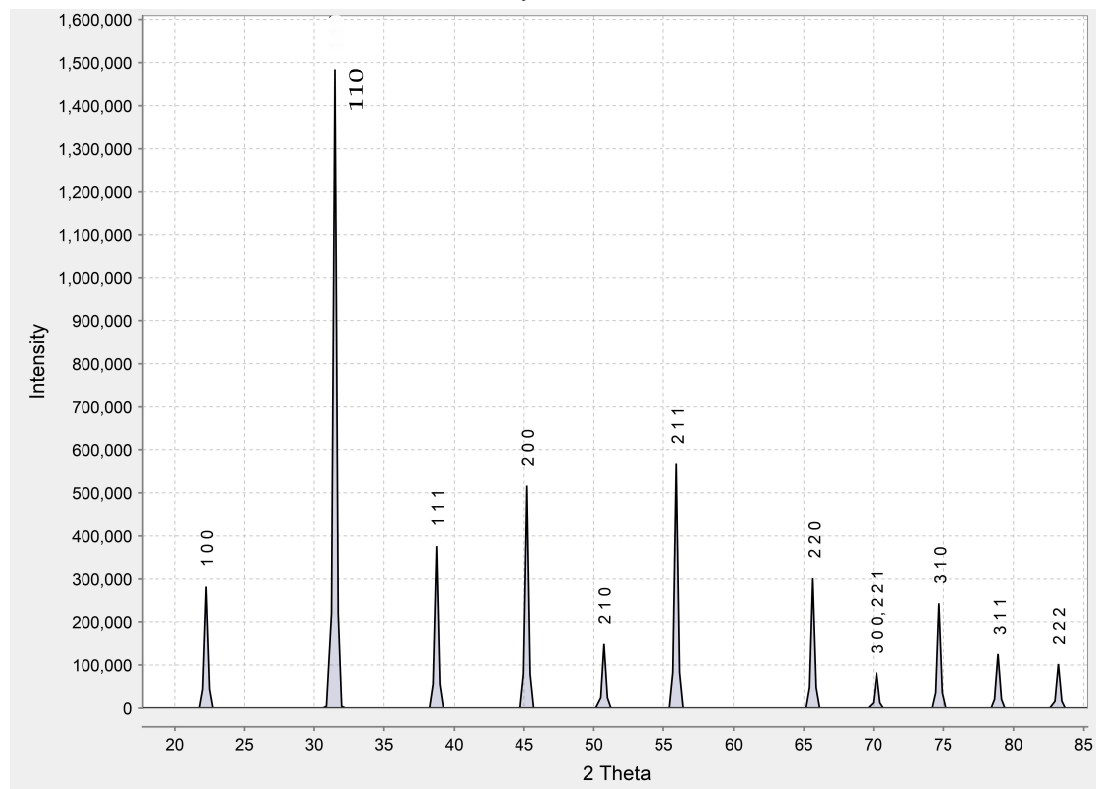


Figura 43

Indices de Miller de titanato de bario en fase tetragonal.

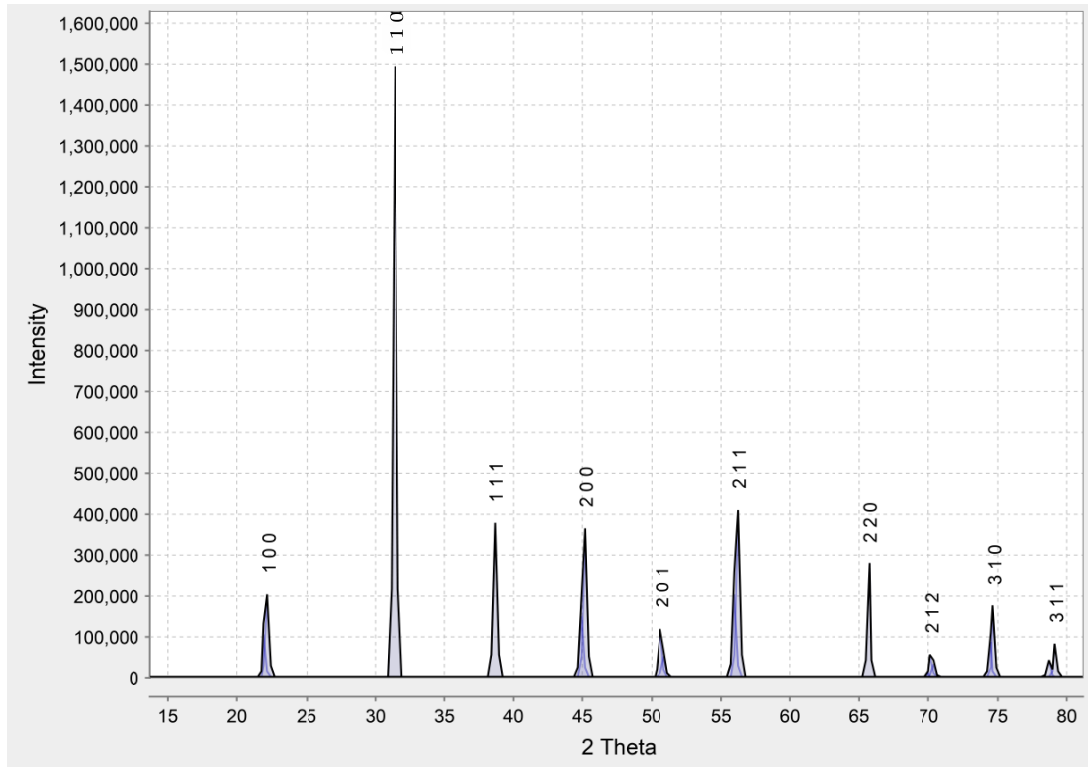


Figura 44

Indices de Miller de titanato de bario en fase ortorombica.

