

Capítulo 4

Materiales y Método Experimental.

Reactivos

- Isopropóxido de Titanio(IV)($C_{12}H_{28}O_4Ti$, SigmaAldrich-97%)
- Nitrato de Plata ($AgNO_3$ Meyer-Grado Geactivo).
- Nitrato de Cobre ($CuNO_3$ Meyer- Grado Geactivo)
- Ácido Acético Glacial (CH_3COOH , RBM-99.7%)
- Etanol Absoluto (CH_3CH_2OH , RBM-99.7%)
- PolivinilPirrolidona (PVP,1,300,000MW,SigmaAldrich – Grado Reactivo)
- Etilenglicol absoluto (Karal-99.5%)
- N-3 (cis-bis isotiocianato bis 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato rutenio (II))
- Sulfato de Cobalto ($Co(SO_4)_3$, Meyer- Grado Reactivo)
- 1,10 fenantrolina (Meyer-Grado Reactivo)
- Tartrato de antimonio y potasio (Monterrey-Grado Reactivo)
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl, RBM)
- Cloruro de Estaño ($SnCl_2$, Mallinckedt-Grado Reactivo)
- Trióxido de Antimonio (SbO_3 , Baker-Grado Reactivo)
- Fluoruro de Amonio (NH_4F , RBM-Grado Reactivo)
- APTMS (aminopropiltrimetoxisilano, SigmaAldrich-Grado Reactivo)
- Tween 20 (Baker-Grado Reactivo)

Equipos

- Equipo de Electrospinning
- Fuente de Voltaje de 12V
- Fuente de Alto Voltaje de 6KV
- SEM TESCAN Modelo VEGA II LSU

- UHR-SEM TESCAN Modelo MAIA 3
- Equipo de Spin coating Chemat Technology.
- Simulador Solar Oriel's Sol2A Class ABA.
- Detector EDS XFlash 6/30

4.1 Síntesis de Nanofibras de TiO₂

Para este proyecto sintetizamos nanopartículas de dióxido de titanio utilizando la técnica sol-gel, en donde se realizaron dos soluciones una que contiene 0.22 g de PVP 1,300,000 en 2.5 ml de etanol y otra contenida 0.75 ml de una solución de isopropóxido de titanio (*Titanium* (IV) isopropoxide, TIP) en 1.5 ml de ácido acético glacial y 1.5 ml de etanol concentrado. Ambas soluciones se agitaban de manera individual durante 30 min y posteriormente se agregaba gota a gota la solución de TIP a la de PVP a fin de poder crear una solución sol-gel. De tal manera que el PVP pueda actuar como una red polimérica que es capaz de retener a los monómeros de la solución TIP y de tal manera que exista una decantación de nanopartículas de dióxido de titanio. Finalmente, la solución se dejaba en agitación durante 1 hora para asegurar una homogeneidad dentro de la solución coloidal.

Para la síntesis de nanofibras se empleó la solución de TIP mencionada anteriormente la cual se agregaba a una jeringa conectada a un sistema de electro spinning como se observa en la siguiente imagen.

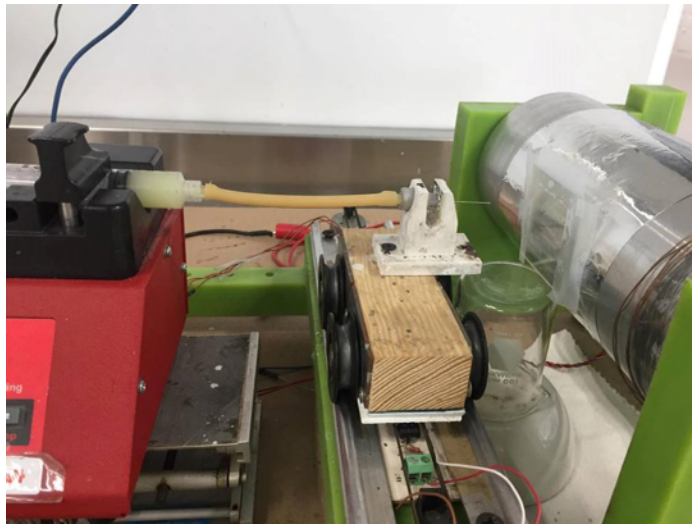


Fig. 4.1 Electrospinning con la solución de dióxido de titanio



Fig. 4.2 Solución de Dióxido de Titanio

En donde tenemos un sistema de inyección con el cual controlamos el flujo de nuestra solución, y una diferencia de potencial entre la aguja y el rodillo que funcionaba como colector. El electro spinning funciona a base de una diferencia de potencial que es capaz de crear un magnético lo suficientemente fuerte para poder conducir una sustancia conductora desde la punta de la aguja hacia el rodillo colector. Obteniendo así productos finos conocidos como fibras de unos cuantos nanómetros de espesor, las mejores condiciones para el sistema fue utilizar un flujo de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, un voltaje de 10 V aplicado a la punta de la aguja y 6 KV aplicados al rodillo recolector.

Todas las nanofibras empleadas para este proceso fueron sometidas a calcinación a 520 $^{\circ}\text{C}$ posterior a su recolección para asegurar una completa evaporación del solvente. Realizando intervalos en 100, 200, 300 y 400 $^{\circ}\text{C}$ por 10 min cada uno para asegurar que el material no sufriera fracturas durante este proceso y se pudiera adaptar a la temperatura adecuadamente.

4.2 Síntesis de Nanofibras de TiO_2 dopadas con cobre y plata

Para ambas síntesis preparamos primero una solución sol-gel la cual contiene PVP 1,300,000, ácido acético, isopropóxido de titanio, y nitrato de plata o cobre según sea el caso diluido todo en etanol. Ambas síntesis fueron diferentes en cuestión de las cantidades utilizadas debido a la misma naturaleza de los metales. Por lo que la primer síntesis realizada fue la solución de dióxido de titanio y nitrato de plata la cual seguimos la metodología en "Shang et al" en la cual utilizamos inicialmente 0.240 gramos de PVP 1,300,000 en 3.5 ml de etanol absoluto y se dejó agitar la solución durante 24 horas para la completa disolución del polímero, al día siguiente agregamos 0.0286 g de Nitrato de Plata

y dejamos en agitación durante una hora sin que este expuesto a la luz solar, al finalizar la solución se calentó a 75 grados centígrados durante 15 min y se siguió agitando, posteriormente se dejó enfriar y se agregaron 6 gotas de ácido acético glacial y 2.5 ml de isopróxido de titanio y se dejó agitar durante 5 horas lo que nos dio nuestra solución final y lista para inyectarse en el Electrospinning en donde utilizamos un voltaje de 6 KV la distancia entre la aguja y el recolector era de 2 cm y a una velocidad de inyección de 10 uL/min. [Shang]



Fig. 4.3 Solución de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$

Para el caso de la solución de dióxido de titanio y cobre fue seguimos un proceso similar, sin embargo después de observar la diferencia entre la viscosidad de las soluciones optamos por utilizar el siguiente: Utilizamos 0.15 gramos de PVP 1,300,000 en 3.5 ml de etanol absoluto se dejó agitar por 24 horas, al día siguiente agregamos 0.0317 gramos de nitrato de cobre para tener la misma relación molar de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, en otro caso se utilizaron 0.0475 gramos de nitrato de cobre para hacer la comparación, se dejó agitar por una hora y se calentó a 70 grados por 15 minutos. Después de enfriarse se agregaron 3 gotas de ácido acético glacial y se agregó 2.5 ml de isopróxido de titanio gota por gota. Esto es debido a que al entrar en contacto el isoproxido de titanio con la solución de cobre de manera abrupta se comienza a calentar y se forma un sólido viscoso dentro de la solución debido a las propiedades catalíticas del cobre. Posteriormente se deja agitar por 5 horas y se utilizó para el equipo de Electrospinning donde se utilizó una fuente de voltaje de 6KV con una distancia entre la aguja y el recolector de 2 cm y una velocidad de flujo de la solución de 6 uL/min.



Fig. 4.4 Solución de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 3%



Fig 4.5 Deposición de la solución de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 3% por Electrospinning y Spin Coating

4.3 Técnicas de Deposición

En este proyecto se utilizaron diversas técnicas de deposición. La primera en donde se recolectaron las fibras y nanopartículas para posteriormente ser añadidas a una solución

que funcionaba como solvente la cual contenía 0.2 g de nuestro nano material en 0.2 g de etanol, 0.5 g de agua destilada y 0.1 g de ácido acético 0.15 M, se sónico por 10 min para posteriormente agregar unas gotas de tween y 100 uL de APTMS (aminopropiltrimetoxisilano) se sónico de nuevo durante 10 min para asegurar una solución homogénea. El ácido acético y la solución de tween actúan como surfactante hidrofílico lo que ayuda a romper la tensión superficial de la solución de dióxido de titanio para poder difundir una capa más homogénea en la superficie del vidrio conductor y mejora la adsorción del colorante orgánico Como se logra observar en la siguiente imagen donde la solución con ácido acético retiene en mayor cantidad al colorante orgánico. Finalmente se depositaba sobre el vidrio conductor el cual se encontraba encima de una parrilla de calentamiento a 130 grados centígrados.



Fig 4.6 Deposición del nano material de dióxido de titanio por calor utilizando una parrilla.



Fig. 4.7 Comparación en la absorción del colorante del dióxido de titanio con y sin ácido acético.

Las nanofibras empleadas para este proceso fueron sometidas a calcinación a 520 °C posterior a su recolección para asegurar una completa evaporación del solvente, mientras

que el resto de la solución preparada para obtener la pasta depositada se esperaba una completa evaporación de los diluyentes a dichas temperaturas en la parrilla.

De esta manera se depositaron en los primeros vidrios, posteriormente realizamos el depósito de nanofibras utilizando directamente el electrospinning en donde utilizando un sistema de soporte y cinta adhesiva logramos sostener el vidrio conductor sobre el electrospinning. Utilizando la solución de TIP para este proceso.

Mientras que para la deposición de nano partículas se utilizó un sistema de spin-coating el cual es un sistema que gira a grandes velocidades y es capaz de depositar capas de diversos materiales utilizando la fuerza centrífuga para esparcir el líquido sobre la superficie. Para este sistema logramos sujetar los vidrios conductores encima del spin-coating donde se depositaban 5 gotas de la solución TIP cada 3 minutos durante 12 minutos. Se utilizaron dos sistemas de spin coating, uno ensamblado en el laboratorio con la ayuda de una fuente de voltaje de 12 V y un ventilador de computadora en el cual sujetamos los vidrios conductores en la parte superior del ventilador utilizando cinta adhesiva, el otro es un dispositivo comercial en donde el vidrio conductor era sujetado gracias a una válvula de vacío que se conectaba directamente en el instrumento el cual calibramos para funcionar a 1200 rpm debido a que observamos que a mayor velocidad las capas no era uniformes debido a que la fuerza centrífuga era tan potente que lograba secar y adherir las capas de dióxido de titanio antes de que estas recubrieran el vidrio completamente.

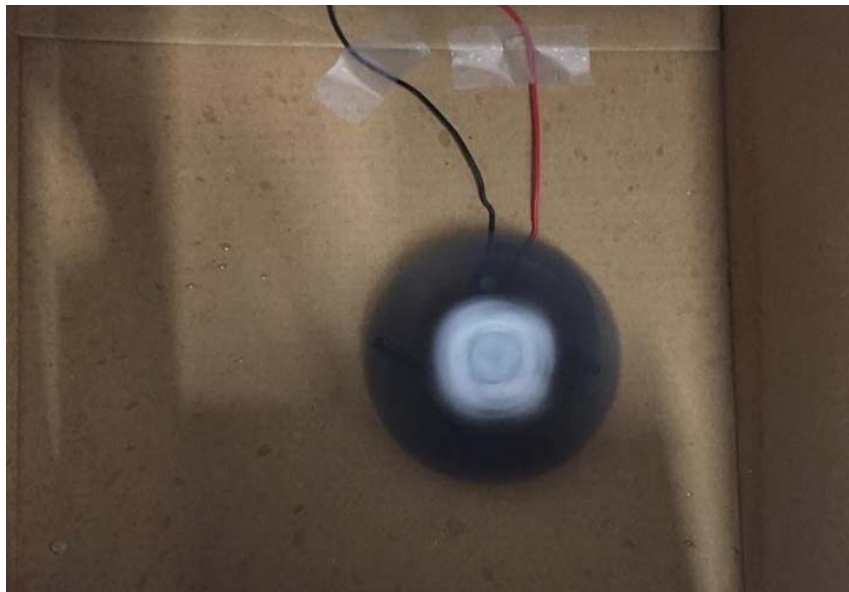


Fig 4.8 Spin coating casero, hecha a base de una fuente de voltaje de 5 V y un ventilador de computadora.



Fig. 4.9 Spin coating Chemat Technology.

Posteriormente ambos depósitos eran calcinados, donde se introducían en un mufla la cual colocábamos a 100, 200, 300 y 400 grados centígrados durante 10 minutos para cada caso y finalmente durante 3 horas a 520 °C. Esto se realizó para que el material no sufra un aumento drástico de temperatura que causa rupturas dentro del depósito o los vidrios conductores. Finalmente después de la calcinación los vidrios en los cuales se depositaron nanopartículas por spin-coating fueron trasladados al electrospinning para el depósito de nanofibras sobre nanopartículas y viceversa para los vidrios en donde inicialmente se depositaron nanofibras. Donde de igual manera posteriormente de la deposición se calcinaban bajo las mismas condiciones

Se pesaron los vidrios antes y después de cada depósito donde los vidrios 1,2 fueron sometidos primero al electrospinning luego a spin coating y los vidrios 3,4 fueron manejados de manera inversa obteniendo los siguientes pesos:

Tabla 4.1 Comparación de pesos tras la deposición por spin coating.

Vidrios	Peso inicial (g)	Primer deposito (g)	Primera Calcinación (g)	Segundo deposito (g)	Segunda Calcinación (g)
1	3.812	3.831	3.815	3.91	3.1818
2	4.094	4.123	4.097	4.108	4.098
3	4.570	4.594	4.573	4.585	4.575
4	4.645	4.659	4.647	4.651	4.648

Con lo que podemos observar que después de la calcinación de cada depósito obtenemos una capa de un peso de 3 mg.

4.4 Fabricación de Vidrios Conductores

Para este proceso utilizamos la técnica de spray pirolisis utilizamos un proceso similar al de “Macalik” donde realizamos una solución contenida 40 ml de agua destilada y 5 ml de metanol a la cual se le agregaba 5 g de cloruro de estaño y 3.5 ml de ácido clorhídrico, posteriormente agitamos por 1 hora y agregamos 500 mg de fluoruro de amoníaco y 25 mg de trióxido de antimonio. Se dejaba agitar por 1 hora y finalmente se filtraba obteniendo una solución transparente de estaño y antimonio. La cual se depositó utilizando un compresor y un atomizador especial para colocar una capa uniforme de este sobre los vidrios, finalmente el deposito se realizó dentro de un horno que se encontraba a 450 grados centígrados se realizaron 3 rociados de manera intermitente cada 5 min y se repitió el proceso 8 veces para asegurar una capa lo suficientemente gruesa para los vidrios. [Macalik]



Fig 4.10 Atomizador utilizado en el proceso de spray pirolisis



Fig 4.11 Compresor de 1,5 H.P. MOD. 93000. Utilizado para esta investigación



Fig. 4.12 Comparación entre un vidrio común (Derecha) y el vidrio conductor utilizado (Izquierda)

4.5 Fabricación de los Contra Electrodo de Paladio.

Los contra electrodos fueron sintetizados electroquímicamente utilizando una solución de Cloruro de Paladio que se ionizaba en Pd^{+2} en donde se utilizaron diferentes condiciones para observar las propiedades del depósito, donde se buscaba tener una capa gruesa y oscura de paladio sobre vidrio conductor de tal manera que los fotones no fueran capaces de atravesar la celda y no hubiera pérdida de fotones por la dispersión de la luz. De tal manera que finalmente se optó por el siguiente sistema: Se utilizó como ánodo el vidrio conductor para poder depositar el Paladio, mientras que como cátodo se usó un alambre de platino en donde ambos se encontraban conectados a una fuente de voltaje que se encontraba aplicando un voltaje de 1.25 V, el sistema se dejó encendido durante 10 min para asegurar el depósito de una capa gruesa y homogénea en la superficie. Posteriormente el depósito de paladio era calcinado a 520 °C utilizando el mismo proceso que para los nanomateriales de dióxido de titanio.

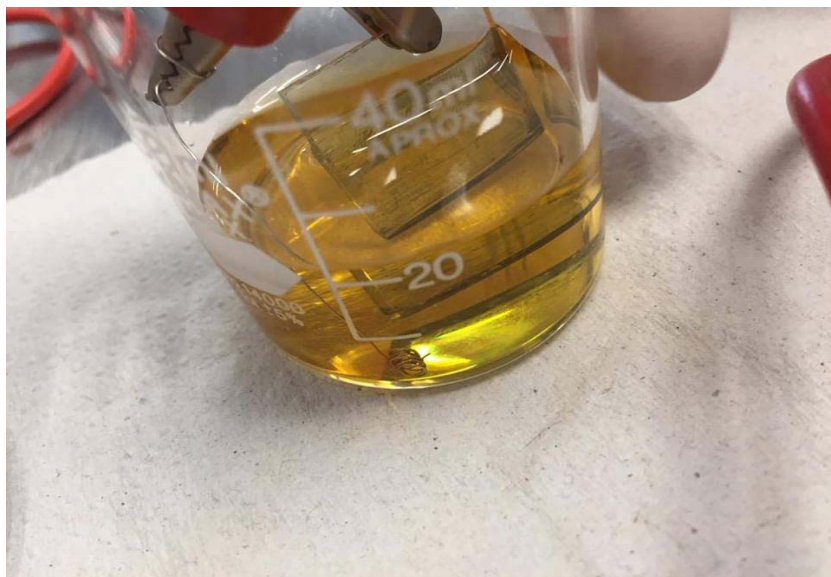


Fig. 4.13 Deposición electroquímica de Paladio

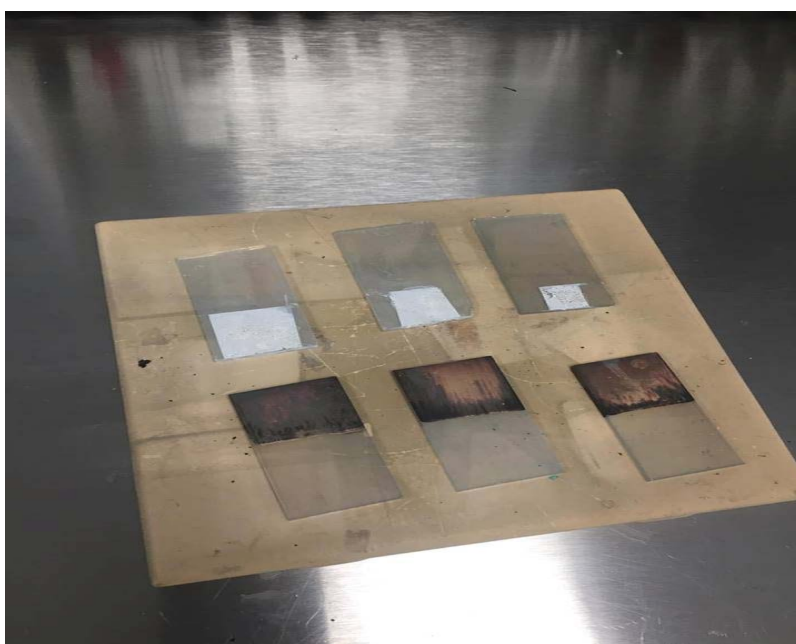


Fig. 4.14 Vidrios conductores con una capa de dióxido de titanio y vidrios conductores con la electrodeposición del paladio.

4.6 Adsorción del colorante orgánico y comercial

En esta investigación se sumergieron todos los nanomateriales sintetizados en colorante para su correcto funcionamiento en las celdas, utilizamos dos tipos de colorante uno comercial el cual es un colorante hecho a base de rutenio con una concentración de 3 mM conocido como N-3 (cis-bis isotiocianato bis 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato rutenio (II)) y un colorante que se obtuvo hecho a base de extracto de moras utilizando etanol como

solvente. El colorante orgánico fue extraído de moras que fueron pulverizadas utilizando un mortero para posteriormente colocarse en un papel filtro y ser introducidos a una solución de etanol absoluto a 50 grados centígrados para obtener el mayor extracto posible. Finalmente se removía el papel filtro dejando únicamente la solución sin sólidos. Cada nano material utilizado se dejó en adsorción sumergido en el colorante durante 24 horas



Fig. 4.15 Extracción del colorante orgánico a partir de moras.

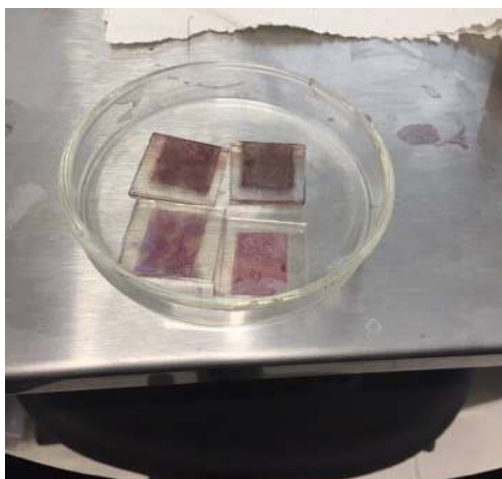


Fig. 4.16 Comparación de color entre el colorante comercial (vidrios superiores) y el colorante de moras (vidrios inferiores)

4.7 Síntesis de los electrolitos utilizados.

La solución del electrolito de iodo se hizo utilizando 0.83 gramos de yoduro de potasio y 0.13 g de yodo en 10 ml de etilenglicol. La solución del electrolito de cobalto fue sintetizada

utilizando 0.1179 gramos de sulfato de cobalto en 5 ml de agua destilada para disolver la sal y se dejó agitando por 1 hora, a la vez se agregaron 0.5021 gramos de 1,10 fenantrolina en 20 ml de agua destilada a 80 grados centígrados y se dejó agitando por una hora. Posteriormente se le agrego la solución de cobalto a la de 1,10 fenantrolina y se añadió 1.0 gramos de tartrato de antimonio y potasio previamente disueltos en 5 ml de agua destilada a 60 grados centígrados. Se observó un precipitado amarillo que se formó, este fue filtrado y lavado con etanol absoluto, se dejó secar el cristal y se obtuvieron 0.224 gramos. La solución del electrolito fue preparado utilizando 0.224 gramos de tris (2,2'-bipyridyl) cobalto (III) en 15 ml de etilenglicol y 5 ml de agua destilada. [Garnica] [Ching]



Fig 4.17 Electrolitos utilizados en esta investigación. De yodo (izquierda) y cobalto (derecha)

4.8 Caracterización de las nanoestructuras.

Para este proceso utilizamos un microscopio electrónico de barrido (SEM), en donde obteníamos muestras sólidas del material ya sea removidas del colector en el electrospinning o depositadas directamente sobre los vidrios conductores. Las muestras eran secadas completamente por calcinación para evitar las interferencias en las imágenes y asegurar únicamente la observación del material deseado. Las muestras se colocan en un trozo pequeño de una cinta de grafito y se introducen en el porta muestras del instrumento y finalmente se barre imágenes a alto voltaje ya que este microscopio es capaz de producir una haz de electrones en lugar de un haz de luz lo que asegura una mejor calidad en la imagen formada. Con esto logramos confirmar que las metodologías utilizadas en el experimento son correctas al observar la formación real de nanoestructuras.

4.9 Caracterización de las Celdas Solares

Las primeras celdas obtenidas se midieron únicamente en presencia de la luz solar conectadas a un multímetro para observar el voltaje obtenido y obtener una relación de cual celda generaba un mayor voltaje y poder comparar entre las síntesis y deposiciones utilizadas. Posteriormente las mejores celdas eran caracterizadas en el simulador del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) en donde las celdas se conectaban a un instrumento que actuaba como medidor de corriente y voltaje en la celda al mismo tiempo que aplicaba un cierto voltaje a la misma. La celda se encontraba debajo de una lámpara que funcionaba como simulador solar usando una potencia de 100 mW/cm^2 . El proceso de aplicar un voltaje a la celda puede alterar el funcionamiento de la misma al destruir algunos componentes que se encuentran dentro de ella y por lo mismo las siguientes mediciones no serían precisas.