

3 Metodología

4.1 Materiales

Generales	Ánodos	Cátodos
SnCl₂	Acetato de zinc	PdCl ₂
Sb₂O₃	ZnO	HCl
Extracto de zarzamora	TiO ₂	Isopropanol
Extracto de Jamaica	AgNO ₃	NaBH ₄
Hojas frescas	Ácido Acético	AgNO ₃
KI	Butóxido de titanio	H ₂ PtCl ₆ al 1%.
I₂	Isopropóxido de titanio	HNO ₃
Metanol	DMSO	Carbón Activado
Etanol	Dimetilformamida	Nafión
Acetona	o-dicianobenceno	
	CuCl ₂ • 2H ₂ O	

Tabla 1 Lista de reactivos utilizados para la realización de este proyecto

4.2 Metodología General

De manera muy general, este proyecto buscó primeramente la obtención de fotoánodos de TiO₂ y ZnO así como cátodos dopados con Pt y Pd utilizando diversas metodologías tanto para su síntesis como para la forma de su depósito a los TCO para posteriormente probar cada uno de los materiales e identificar su comportamiento, aquí los pasos:

1. Se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 y ZnO siguiendo diversas metodologías, como lo son: poliol, sol-gel y electroquímico. Posteriormente, estos óxidos se doparon con Ag y N.
2. Paralelamente con el punto anterior, los cátodos de carbono se doparon con platino y paladio y se colocaban en forma de capa fina sobre los vidrios conductores.
3. De igual manera, se hicieron los extractos de antocianinas, las cuales se utilizaron como colorante para estas celdas solares.
4. Posteriormente se procedió a hacer la caracterización de estas nanopartículas y observar el rendimiento de cada una de estas síntesis.
5. A continuación se hizo el ensamblado de estas celdas solares sensibilizadas por colorantes, utilizando tanto las nanopartículas de TiO_2 y ZnO no dopadas como las que contienen los diferentes agentes dopantes.
6. Se realizó un análisis computacional utilizando el programa, para obtener el espectro de absorción de las antocianinas.
7. Finalmente, se obtuvo la eficiencia práctica de los dos tipos de celdas solares manufacturadas mediante un radiómetro, y se procedió a la comparación y análisis de los resultados tanto teóricos como prácticos y delimitar si la presencia de los agentes dopantes mejoró la eficiencia de las celdas solares mostradas.

4.3 Preparación de celdas solares

1. Se trituran aproximadamente 0.5 g de TiO_2 o ZnO y se le añaden unas cuantas gotas de Ácido Acético hasta obtener una pasta de consistencia suave.
2. Se identifica el lado conductor de los electrodos transparentes utilizando un multímetro (la conductividad debe estar en el orden de 20-30 Ω). Manteniendo este lado hacia arriba, se fija con cinta adhesiva tres lados del electrodo. Se limpia con un algodón humedecido con etanol cualquier huella de grasa en el vidrio.
3. Posteriormente se adicionan 2-3 gotas de la suspensión de TiO_2 o ZnO y se distribuyen rápidamente sobre la superficie del electrodo transparente con una varilla de vidrio, utilizándola como rodillo.
4. Se procede a remover la cinta adhesiva procurando no dañar el recubrimiento. Se sinterizan en una mufla a 400°C por 20 minutos.

5. Una vez frío, se sumerge el electrodo recubierto en una solución de extracto de colorante: jamaica, y moras azules. Dicho extracto es preparado previamente en una solución de etanol al



en

10% y mantenido en ebullición por 20 minutos. La superficie adquirirá una coloración roja al dejarla en el extracto por 5 minutos. Se lava la superficie con agua y se deja secar a temperatura ambiente.

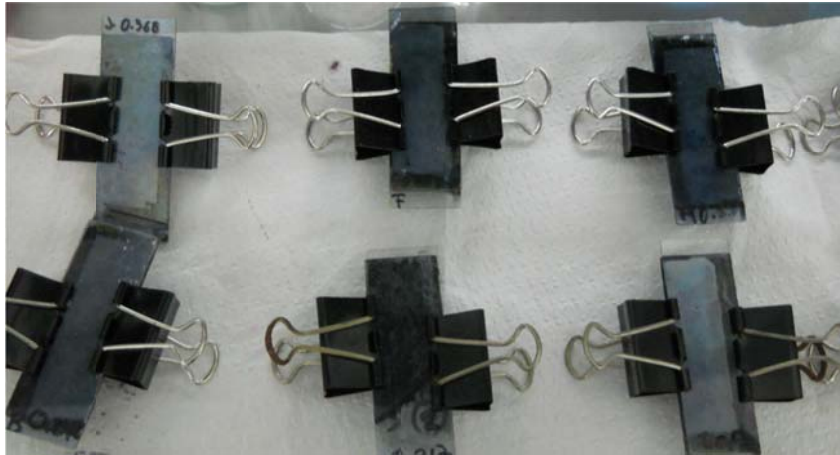
6. Se toma el segundo electrodo transparente y se vuelve a identificar el lado conductor, se coloca la superficie conductora hacia abajo y se hace pasar a través de una flama de vela para obtener un recubrimiento de hollín de carbón. Después se limpia con un hisopo el perímetro de tres lados del electrodo recubierto por el hollín.



7. Se ensamblan las dos placas de vidrio con ambos lados recubiertos juntos. Las piezas deben de quedar desfasadas, de manera que los lados no recubiertos sirvan como contactos para los electrodos positivo y negativo del multímetro. Estas

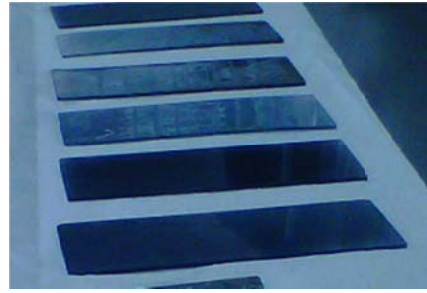
las piezas se unen con dos clips de mariposa.

8. Se añaden unas gotas de solución $0.5M$ $KI/0.05M$ I_2 en etilenglicol como solvente, entre el espacio de contacto de las capas. Por medio de capilaridad se difundirá la solución entre las placas.
9. Finalmente, se conecta un multímetro con pinzas de cocodrilo a cada placa (el electrodo negativo será el de TiO_2 y el positivo el que corresponde al hollín) y se hacen las respectivas mediciones.



4.4 Preparación de vidrios conductores

1. Se prepara una solución con 1g Sb_2O_3 en 17 mL de metanol y 3 mL de $\text{HCl}_{(\text{conc})}$ y otra solución de 25 g de SnCl_2 disueltos en 6 ml de metanol. Ambas soluciones se juntan y se colocan en un aspersor para su uso.⁴⁰
2. Se colocan los vidrios perfectamente limpios en la mufla a una temperatura de 600°C .
3. La solución anteriormente preparada se coloca en un aspersor y cada 5 minutos se realiza una impregnación de la solución al vidrio, formándose una coloración amarilla brillante.
4. Para lograr una resistencia baja de los vidrios y una capa constante en todo el vidrio, aproximadamente se realizan 7 rocíos de la solución con sus respectivos tiempos.
5. En último lugar, se dejan enfriar a temperatura ambiente, se enjuagan con agua destilada y se colocan 20 minutos a sonicación con acetona para evitar cualquier suciedad.



5

4.5 Cátodos

4.5.1 Preparación del carbono dopado con Pd

1. Se utilizó una solución de PdCl_2 0.05 M en HCl 0.1M. La relación es de 1g de C al 5% en peso de Pd, disueltos en isopropanol y puestos en agitación por 40 minutos.
2. Dos horas después, el pH de la suspensión se ajustó entre 8-10 y la temperatura se elevó a 80°C y se adicionaron 3 ml de la solución 0.4 M de NaBH_4 .
3. Posterior a la adición el sistema se mantuvo a 80°C durante un lapso de 2 horas.
4. A continuación se filtró y se secó por un tiempo de 8 horas a 100°C en una estufa.
5. Finalmente se centrifugó el sólido dividiéndolo en 6 tubos de centrifuga y lavando –centrifugando- (ciclos) para eliminar los iones Cl^- realizando pruebas con AgNO_3 .

6. Una vez terminados estos ciclos se vuelven a secar en una estufa a una temperatura de 100°C.
7. Resultados: Np- Pd-C: 0.533g

4.5.2 Preparación del carbono dopado con Pt⁴¹

1. Se disuelve 0.003g de alambre de platino en agua regia (HNO₃/HCl 1:3) con calentamiento y agitación para lograr H₂PtCl₆ al 1%.
2. En otro vaso de precipitado se colocan 300 mg de carbón activado fino en 5 ml de isopropanol y 150 ml de agua destilada y se llevan a sonicación por 20 minutos.
3. La solución de H₂PtCl₆ es añadida a la suspensión de carbón activado y se añaden 6.15 ml de una solución recién preparada de NaBH₄ 0.1 M para posteriormente llevarlo a sonicación por 2 horas más.
4. El sólido se filtra y se seca en una estufa a 70°C por 5 horas y finalmente las muestras son calcinadas en una mufla a 350°C por 30 minutos.
5. Resultados: Np-Pt-C: 0.120g

4.5.3 Preparación del cátodo por medio del método electroquímico

1. Se prepara en un vaso de 25 mL una solución de PdCl₂ 0.05M en HCl 0.1M.
2. Dentro del vaso se coloca en posición vertical nuestro vidrio conductor perfectamente limpio como nuestro cátodo y una varilla de metal como el ánodo y se conectan a la fuente de poder.
3. La fuente de poder se coloca con un voltaje de 3.8 volts por 30 minutos.

4. Finalmente se puede observar una ligera capa gris en el vidrio, que posteriormente será utilizado en la formación de una celda solar.



Método
nico
posición

4.5.4 Electrodo de Pt-C y Pd-C con cobertura de nafión

1. 0.100 mg de nuestro sustrato, puede ser Pt-C o Pd-C son colocados en un vaso de precipitados.
2. Posteriormente, se añaden 2.5 mL de etanol y 0.500 mL de una solución de nafión al 0.1% y se lleva a sonicación por 30 minutos.
3. A continuación, esta solución es la que se coloca con ayuda de una pipeta sobre nuestro TCO, se lleva a un horno a 100°C para evaporar los restantes de disolvente, si llegase a sobrar solución se añade otra capa y se vuelve a evaporar hasta obtener una capa constante sobre todo el vidrio.
4. Finalmente, este vidrio es el que se utiliza en la DSSC.



recubiertos,

4.5.5 Elaboración de electrodos de Pt-C y Pd-C y nafión por spin coating⁴³

1. Se pesan 0.110 g de Pt-C al 5% y se le añaden 2 ml de isopropanol y 0.500 ml de solución de nafión al 0.1% preparada anteriormente.
2. Esta solución se lleva a sonicación por un lapso de 30 minutos
3. Al terminar el tiempo, utilizando un spin coater sobre el TCO y se llevan a la estufa a una temperatura de 80°C para evaporar el disolvente.
4. Finalmente, se puede utilizar para el ensamblado de las DSSC.

4.6 Fotoánodos

4.6.1 Preparación de nanopartículas con precursores: TiO₂ y ZnO

1. La preparación de estos fotoánodos con precursores de los mismos óxidos es muy sencilla, en el caso del ZnO se pesa en un vaso aproximadamente 2 g del óxido y se añade agua destilada hasta la formación de una pasta manejable. La pasta de TiO₂ se prepara de manera similar pero se utiliza una solución de agua/ácido acético con un pH de entre 3 y 4.²⁰

2. Una vez obtenida la pasta, ésta se coloca sobre los TCO y con la ayuda de una varilla de vidrio a modo de rodillo, se forma una capa.
3. Se lleva a la mufla a una temperatura de 450°C para su sinterización y finalmente se utiliza para el ensamble de la DSSC.

4.6.2 Nanopartículas de TiO_2 ³⁴

1. Otra técnica para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 es el uso de un precursor como lo es el butóxido de titanio $Ti(C_4H_9O)_4$ y efectuar su hidrólisis.
2. Primeramente, consiste en 9.5 ml de butóxido de titanio y añadir 0.5 ml de etanol, se formará una solución espesa de color blanco.
3. A esta solución se realizaron dos procedimientos, primero fue llevarlo al spin coater de la manera en que se explicará posteriormente y la siguiente fue la preparación de una de los vidrios TCO.
4. Una vez preparados los vidrios, se lleva a la mufla a una temperatura de 450°C y se utiliza en el ensamblaje de las celdas DSSC.



o como

4.6.3 Síntesis de capa de ZnO por DEP¹²

1. Se prepara una solución de acetato de zinc 0.1 M en agua desionizada y etanol (50:50)
2. Posteriormente se lleva a reflujo por 1 hora a una temperatura de 80°C
3. La solución restante, se lleva a una fuente de poder con un voltaje de 15 volts durante dos horas.
4. Se retira de la fuente de poder y se espera a que la capa seque a temperatura ambiente.
5. Finalmente, nuestro ánodo está listo para ser impregnado por nuestro sensibilizador y utilizado en una DSSC para las pruebas y análisis correspondientes.

4.6.4 Síntesis de ZnO por el método del poliol¹⁴

1. Se pesan 1.52 g de acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) se disolvieron en etilenglicol y fueron calentados a 130°C hasta quedar una solución homogénea.
2. Con extremo cuidado con ayuda de una pipeta, se gotean 2 ml de agua destilada y posteriormente se calienta a una temperatura de 180°C durante dos horas.
3. Al finalizar el tiempo de reacción, la solución se torna en una pasta de tono verdoso que es colocada sobre un TCO. Primeramente, la suspensión se seca a 400°C y después se lleva nuestro producto a 400°C para sinterizar y posteriormente se ensambla la DSSC.



4.6.5 Dopaje con plata de los ánodos

4.6.5.1 Dopaje con plata por el método de impregnación líquida

1. 3 g de nuestro óxido (puede ser ZnO o TiO₂) se añaden a un vaso de precipitados junto con 100 ml de agua destilada
2. Se añade a la solución en agitación el 1% en peso de AgNO₃ a cada óxido.
3. Posteriormente, se deja reposar la solución por 24 horas a temperatura ambiente.
4. Una vez pasado este lapso, se seca en un horno a 100°C por 12 horas.
5. Cuando se haya evaporado la mayor parte del agua, la pasta resultante es la que se colocará sobre nuestro vidrio conductor y se sinteriza en la mufla a una temperatura de 450°C por 30 minutos.
6. Finalmente, este vidrio se impregna con el colorante deseado y está listo para ser montado en una DSSC

4.6.5.2 Dopaje con plata por el método de fotodeposición

1. En 5 vasos de precipitado se añaden a cada uno 3 g del óxido por separado (TiO_2 y ZnO) y se disuelven en 100 ml de agua destilada.
2. El pH de la suspensión se ajusta hasta 3 utilizando ácido perclórico (HClO_4).
3. Se añaden cantidades de AgNO_3 al 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5% en peso a los respecto óxidos y se agitan adecuadamente.
4. Las soluciones son irradiadas por una lámpara de luz UV con una λ_{max} de 254 nm durante 3 horas. Al paso del tiempo, las mezclas van adquiriendo tonalidades más oscuras.
5. Al terminar el tiempo, las muestras son decantadas y secadas en un horno a 100°C por 12 horas para la evaporación del disolvente, posteriormente, con el producto restante se coloca en los vidrios TCO y se llevan a la mufla a 400°C por 6 horas.

4.7.6 Dopaje con nitrógeno

1. En un vaso de precipitados se colocan en agitación 5 ml de isopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ en 80 ml de isopropanol.
2. Previamente se prepara una solución de cloruro de amonio (NH_4Cl) 1 M, que es 0.2678 g en 5 ml de agua destilada y se añaden gota a gota. Se forma una solución entre blanca y amarilla
3. Para terminar, se seca en una estufa a 100°C y se ensamblan las DSSC.

4.7 Preparación de las capas

4.7.1 *Uso del aspersor*

1. Los TCO se limpian perfectamente con etanol y acetona y se llevan a sonicación por 30 minutos.
2. Posteriormente nuestra solución se lleva a nuestro aspersor.
3. Se coloca nuestro vidrio y con ayuda del aspersor se rocía una capa de nuestro semiconductor preparado.
4. Finalmente, se deja secar nuestro disolvente y se lleva a sinterizar a la mufla a 400°C para después sumergirlo en nuestro extracto de sensibilizador.

4.7.2 *Spin Coater*

1. El spin coater utilizado es modelo Spin Coater KW-4A de Chemat Technologies, se enciende y se conecta la bomba de vacío.
2. Previamente, nuestros vidrios se lavan perfectamente y se les coloca en las orillas cinta adhesiva para cuidarlas.
3. Nuestro vidrio se coloca en el centro de nuestro equipo y se prende tanto la bomba de vacío como el spin coater.
4. Una vez que esté bien adherido el vidrio, se inicia a una velocidad de 1500 rpm por un tiempo de 30 segundos.
5. Durante ese lapso en el que el vidrio está girando, se toma la solución y con ayuda de una pipeta beral, y se colocan pequeñas gotas al centro del vidrio.

6. Se vuelve a poner el equipo por otros 30 segundos para que la capa seque y se repite la operación hasta tener la capa deseada.



del proceso



so de spin



l tratamiento

4.8 Preparación de sensibilizadores

4.8.1 Extracto de moras y jamaica

1. Aproximadamente 30 g de moras machacadas o de flor de Jamaica se coloca en un vaso de precipitados de 500mL.
2. Se añaden 90 mL de agua destilada y 10 mL de etanol
3. Se lleva a ebullición por 15 minutos y finalmente se guardan en un frasco cerrado.

4. Al momento en que el vidrio requiera ser impregnado, en una caja Petri se coloca una pequeña cantidad de extracto.
5. Posteriormente, se coloca nuestro vidrio impregnado dentro de la caja y se vierte más extracto hasta quedar completamente cubierta.
6. Se esperan 10 minutos para después retirarla, con ayuda de una piseta se enjuaga la superficie para retirar los excedentes y finalmente se seca a temperatura ambiente.



4.8.2 Preparación de nanopartículas de TiO_2 y ZnO con ftalocianina como sensibilizador⁴⁴

4.8.2.1 Preparación de ftalocianina de cobre⁴⁵

1. Se pesan 0.60 (3.520×10^{-3} moles) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ y 1.804 g (1.404×10^{-2} moles) de o-dicianobenceno y se colocan en un mortero limpio y seco. Se muelen suavemente para que se mezclen, durante un minuto.

2. Se transfiere la mezcla sólida a un matraz de base redonda de 100 ml y se introduce un agitador y se lleva a reflujo por media hora cuidando que todo el tiempo la mezcla se encuentre en agitación, la temperatura se debe de elevar de forma gradual hasta la ebullición (aproximadamente 200°C).
3. Posteriormente, la temperatura se debe de mantener entre 200-205°C para evitar la halogenación de la PcCu. Una vez alcanzada esta temperatura se observa la formación de un sólido de color azul oscuro, en este momento se detiene el calentamiento y se deja enfriar a temperatura ambiente.
4. La ftalocianina recuperada del matraz se pulveriza y son añadidos a un vaso con 20 ml de acetona previamente calentados en una parrilla, se agita suavemente la mezcla por unos cuantos minutos, luego el sólido debe de precipitar y la acetona se decanta.
5. El lavado de la ftalocianina con acetona se repite con dos porciones más pero en la última en lugar de decantar el disolvente se utiliza un papel filtro y después se hacen lavados con porciones de 20 ml de agua destilada caliente (cerca del punto de ebullición).
6. Últimamente, el sólido se coloca en un vidrio de reloj y se seca en una estufa a 100°C por 2 horas y se guarda

4.8.2.2 Uso de la ftalocianina para la preparación de la DSSC⁴⁴

1. Se disolvió 0.1g de ftalocianina antes preparada, en una mezcla de 50% de DMSO, 20% de etanol y 30% de dimetilformamida.

2. A 5 ml de la solución preparada, se le añaden 1.5 g de TiO_2 en un vaso de precipitados mientras que en otro, a los 5 ml de solución de disolventes se le añaden 4 g de ZnO hasta formar una pasta.
3. Dicha pasta se utiliza en un vidrio conductor pasándole por un encima una varilla de vidrio a manera de rodillo para formar un espesor delgado y escurriendo el exceso de material.
4. El vidrio se lleva a la mufla por 30 minutos a una temperatura de 450°C para su sinterización y después su uso en las DSSC.

4.8.3 Uso de la clorofila como sensibilizador

1. Se toman hojas recién cortadas y con ayuda de un mortero se muelen utilizando acetona y se filtra en una botella oscura.
2. Nuestros vidrios con la capa de los óxidos previamente sinterizados se colocan dentro de la botella oscura y se rellena con acetona hasta que los vidrios estén totalmente cubiertos.
3. Se dejan reposar 24 horas, al terminar este tiempo, adquieren una coloración verdosa y se encuentran listos para utilizarse.