

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

VALPARAÍSO – CHILE



PROPIEDADES DE MOJABILIDAD DE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS

SOFÍA FLORES BAHAMÓNDEZ

PROYECTO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADA EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA

PROFESORA GUÍA:

Dra. Valeria del Campo

COMITÉ DE PROYECTO:

Dra. Valeria del Campo

Dr. Ricardo Henríquez

Dr. Francisco Peña

Dr. Tomas Corrales

Marzo – 2022

Agradecimientos

Le agradezco en primer lugar a mi profesora guía, la doctora Valeria del Campo, por su apoyo, paciencia y su buena voluntad durante este proyecto de investigación, y por transmitirme sus conocimientos de la física experimental. Le agradezco a Bastian Hervia por su colaboración en la implementación del portamuestras inclinado. También le agradezco a mis compañeros de laboratorio y de carrera por brindarme su ayuda y apoyo siempre que lo necesité. Le agradezco a mi familia por acompañarme durante esta etapa, brindándome todo su amor y apoyo y por creer en mí, en especial a mi hermana Paulina, mi papá René, mis abuelos Julio y Elisa, y mi amiga Francesca. También le agradezco profundamente a mi mamá Marisol por educarme, inculcarme valores y por su amor incondicional que me convirtieron en la persona que hoy soy. Por último, agradezco el apoyo financiero de los siguientes proyectos: “Graphene as transparent current spreading electrode in silicon heterojunction solar cells” proyecto ECOS210038 #C21E08; “Millennium Nucleus in NanoBioPhysics” proyecto NNBP # NCN2021_021, “Glass nanopatterning for self cleaning photovoltaic modules” proyecto Fondecyt # 1210490; “Óxidos conductores nanoestructurados” proyecto PI_LIR_2020_16, “Programa de Investigación y Desarrollo de Tecnologías Fotovoltaicas de alta Radiación y Climas Desérticos” proyecto 17PTECES-75830, CORFO y “Solar Energy Research Center” proyecto FONDAP # 15110019.

Resumen

Las superficies hidrofóbicas autolimpiantes son de gran importancia en la industria fotovoltaica, como solución a las pérdidas de energía por el ensuciamiento de los vidrios de los paneles fotovoltaicos. Los parámetros más importantes que determinan si una superficie es apta para aplicaciones autolimpiantes corresponden al ángulo de contacto y al ángulo de caída. En este trabajo diseñamos e implementamos un mecanismo para medir ángulos de caída en el goniómetro y poder estudiar más a fondo las propiedades de adhesión de la superficie. Además, estudiamos las propiedades de mojabilidad de superficies de vidrio, cobre, dióxido de silicio y, vidrios sometidos a tratamientos térmicos y de recubrimiento, mediante mediciones de ángulo de contacto en el goniómetro. En el caso de materiales no transparentes, también observamos su estructura mediante imágenes de microscopía óptica. A partir de los resultados, determinamos que los tratamientos a los que fue sometido el vidrio modificaron sus propiedades de mojabilidad y encontramos que las superficies con nano y microestructuras presentan un mayor ángulo de contacto que las superficies menos rugosas.

Abstract

Self-cleaning hydrophobic surfaces are of great importance in the photovoltaic industry, as a solution to energy losses due to soiling of the cover glasses of photovoltaic panels. The most important parameters that determine whether a surface is suitable for self-cleaning applications are the contact angle and roll-off angle. In this work we designed and implemented a mechanism to measure roll-off angles in a goniometer and thus, be able to further study the adhesion properties of the surface. Also, we studied the wetting properties of glass, copper and silicon dioxide surfaces, and glass surfaces subjected to thermal and coating treatments, by means of contact angle measurements in a goniometer. In the case of non-transparent materials, we also observed their structure using optical microscopy. From the results, we determined that the treatments to which the glass was subjected, modified its wetting properties and we found that nano and microstructured surfaces exhibit a larger contact angle than the less rough surfaces.

Glosario

θ_c : ángulo de contacto estático, o, en equilibrio

θ_a : ángulo de contacto de avance

θ_r : ángulo de contacto de retroceso

θ_h : histéresis

ϕ : ángulo de caída

θ_d : ángulo de contacto derecho

θ_i : ángulo de contacto izquierdo

θ_y : ángulo de contacto de Young

γ_{SG} : tensión superficial sólido-gas, o, energía superficial

γ_{SL} : tensión superficial sólido-líquido

γ_{LG} : tensión superficial líquido-gas, o, tensión superficial

r : factor de rugosidad

f : razón de área de la interfaz sólido-líquido en un estado de Cassie-Baxter

Índice

1	ANTECEDENTES	6
1.1	EFFECTO DE LOTO (<i>LOTUS EFFECT</i>).....	6
1.2	<i>WETTING</i> Y ÁNGULO DE CONTACTO	6
1.3	ECUACIÓN DE YOUNG.....	9
1.4	TOPOGRAFÍA DE LAS SUPERFICIES	10
1.4.1	<i>Estado de Wenzel</i>	10
1.4.2	<i>Estado de Cassie-Baxter</i>	11
2	MOTIVACIÓN	13
3	ESTADO DEL ARTE	15
4	RELEVANCIA DEL PROYECTO.....	36
5	OBJETIVO GENERAL	37
6	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
7	HIPÓTESIS	37
8	METODOLOGÍA PROPUESTA.....	38
8.1	GONIÓMETRO.....	38
8.1.1	<i>Elementos del Goniómetro</i>	38
8.1.2	<i>Procedimiento</i>	38
8.1.3	<i>Portamuestras Inclinado</i>	39
8.1.4	<i>Instrumentación para depositar las gotas</i>	41
8.1.5	<i>Tipos de Mediciones</i>	41
8.1.5.1	Ángulo de Contacto Estático.....	41
8.1.5.2	Ángulo de Contacto Dinámico, Histéresis y Ángulo de Caída.	42
8.2	MICROSCOPIO ÓPTICO	43
8.2.1	<i>Elementos del Microscopio Óptico</i>	43
8.2.2	<i>Procedimiento</i>	43
9	TRABAJO AVANZADO	44
10	CONCLUSIONES PRELIMINARES	48
11	PROYECCIONES	48
12	REFERENCIAS.....	49
13	ANEXOS.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

1 Antecedentes

1.1 Efecto de Loto (*Lotus effect*)

En el área de la Botánica, se han estudiado ampliamente las propiedades autolimpiantes de las superficies de ciertas plantas repelentes al agua. Las partículas contaminantes depositadas en su superficie son arrastradas por gotas de agua, lo cual da como resultado una limpieza de las plantas a través de la lluvia, la niebla o el rocío. Este proceso se conoce como Efecto de Loto (*Lotus effect*) [1]. Este mecanismo de autolimpieza proviene de las propiedades superhidrofóbicas y anti-adhesivas con respecto a partículas contaminantes de la superficie. Debido a la estructura rugosa de la superficie, el área de contacto entre las partículas y la superficie se reduce. Esto conlleva a que la adhesión entre las partículas contaminantes y la superficie se reduzca y resulte menor que la adhesión entre las partículas contaminantes y las gotas de agua. Así, las partículas se adhieren a las gotas de agua, que se deslizan fácilmente por la superficie debido a su propiedad hidrofóbica, y son arrastradas hacia fuera de la superficie. Todo el fenómeno se basa en la química y estructura de la superficie de la hoja y su interacción con el agua y las partículas.

1.2 *Wetting* y ángulo de contacto

Para comprender los requisitos que una superficie debe cumplir para ser considerada hidrofóbica, debemos comenzar por estudiar las propiedades de mojabilidad (*wetting*) de las superficies. El proceso de *wetting* o mojabilidad se refiere a la interacción de un líquido con la interfaz sólido-gas y describe cómo se esparce este líquido depositado sobre el sustrato sólido. El parámetro principal que caracteriza las propiedades de *wetting* de una superficie, corresponde al ángulo de contacto estático o de equilibrio, θ_c . El ángulo de contacto estático se define geométricamente como el ángulo formado por una gota en la frontera de las tres fases donde un líquido, un gas y un sólido se intersectan (Figura 1).

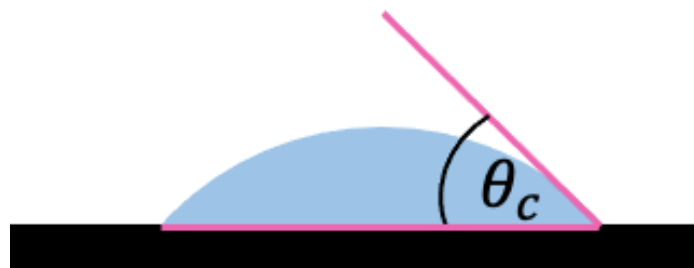


Figura 1. Ángulo de contacto estático θ_c delimitado por la tangente a la gota respecto al sustrato.

Si el ángulo de contacto es grande, el área de contacto entre la gota y la superficie es pequeña, mientras que, si el ángulo de contacto es pequeño, la gota tiende a desparramarse a lo largo de la superficie. Las propiedades de mojabilidad se pueden clasificar en cuatro posibles categorías según el ángulo de contacto estático que se mida (Tabla 1). Si el ángulo de contacto es menor a 10° la superficie se considera superhidrofílica. Cuando el ángulo de contacto es mayor a 10° y menor a 90° se dice que la superficie es hidrofílica. Si el ángulo de contacto es mayor a 90° y menor a 150° la superficie se considera hidrofóbica, y cuando el ángulo de contacto es mayor a 150° y menor a 180° se dice que la superficie es superhidrofóbica [2]. Cabe mencionar que además de tener un ángulo de contacto estático mayor a 150° , para que una superficie sea considerada superhidrofóbica debe tener un ángulo de caída menor a 10° . La Figura 2 muestra ilustraciones de cada categoría de ángulo de contacto estático, donde se observa que a medida que éste aumenta, la gota se vuelve más redonda y la interfaz sólido-líquido se hace más pequeña. Cabe mencionar que los términos hidrofóbico e hidrofílico son válidos cuando el líquido que moja la superficie es agua, de lo contrario, hablamos de una baja o alta mojabilidad, o en función del líquido estudiado. Por ejemplo, los términos oleofóbico y oleofílico se utilizan para describir la mojabilidad por aceite y líquidos orgánicos [3].

Tabla 1. Relación entre ángulo de contacto estático y las propiedades de *wetting*.

Ángulo de contacto estático	Propiedades de <i>wetting</i>
$0^\circ < \theta_c < 10^\circ$	Superhidrofílico
$10^\circ < \theta_c < 90^\circ$	Hidrofílico
$90^\circ < \theta_c < 150^\circ$	Hidrofóbico
$150^\circ < \theta_c < 180^\circ$	Superhidrofóbico

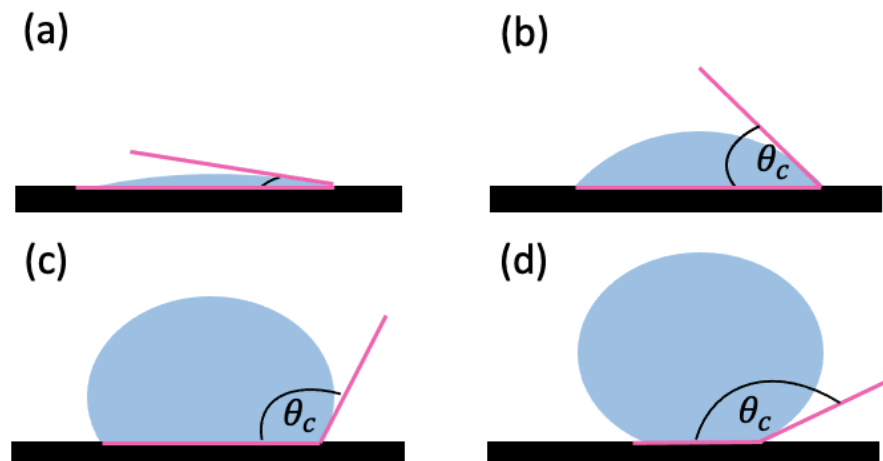


Figura 2. Relación entre ángulo de contacto estático y las propiedades de *wetting*. (a) Superficie superhidrofílica ($0^\circ < \theta_c < 10^\circ$). (b) Superficie hidrofílica ($10^\circ < \theta_c < 90^\circ$). (c) Superficie hidrofóbica ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$). (d) Superficie superhidrofóbica ($150^\circ < \theta_c < 180^\circ$).

Los ángulos de contacto estáticos se miden cuando la gota está detenida en la superficie y la frontera de las 3 fases no se está moviendo. Al contrario, cuando la gota se mueve, lo que medimos son ángulos de contacto dinámicos. Existen dos tipos de ángulos de contacto dinámicos: los ángulos de avance (*advancing*) θ_a y de retroceso (*receding*) θ_r . El método para medir ángulos de contacto dinámicos consiste en depositar una gota en el sustrato e inclinarlo gradualmente. El ángulo de avance y el ángulo de retroceso se miden en la parte frontal y parte trasera de la gota, respectivamente, justo antes de que la gota comience a moverse (Figura 3).

Otro parámetro importante que caracteriza las propiedades de *wetting* de una superficie, corresponde a la histéresis (*hysteresis*) θ_h . La histéresis surge de la heterogeneidad química y topográfica de la superficie y es responsable de la adherencia del líquido a la superficie. Matemáticamente se define como la diferencia entre los ángulos de contacto de avance y retroceso:

$$\theta_h = \theta_a - \theta_r \quad (1)$$

La adherencia de una gota de líquido a una superficie también se puede caracterizar por el ángulo de caída ϕ , que denota el ángulo específico al que debe inclinarse el sustrato para que las gotas de agua comiencen a deslizarse por la superficie [4] (Figura 3). Las superficies con histéresis baja tienen un ángulo de caída bajo y por consiguiente un nivel bajo de adherencia con el líquido. Un ángulo de caída inferior a 10° es otro de los requisitos para determinar si una superficie es superhidrofóbica y si puede proveer propiedades autolimpiantes [2], [3].

Una superficie con un ángulo de contacto estático alto no necesariamente muestra un ángulo de caída bajo [5], [6]. Desde el punto de vista de la autolimpieza, no importa cuán alto sea el ángulo de contacto, siempre que la gota de agua deslice fuera de la superficie. Un ángulo de caída bajo, significa un bajo nivel de adherencia de las gotas de agua a la superficie por lo cual pueden deslizarse y llevar consigo contaminantes, proporcionando propiedades autolimpiantes (efecto de Loto). En consecuencia, una definición más completa sugiere que una superficie autolimpiante superhidrofóbica presenta un ángulo de contacto alto, una histéresis baja y un ángulo de caída bajo.

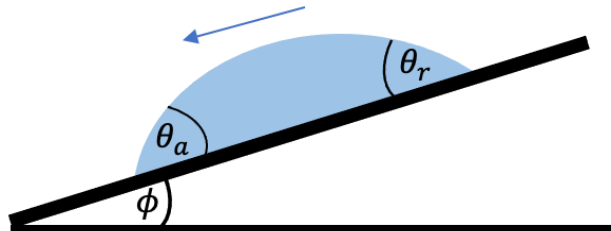


Figura 3. Ángulos de contacto dinámicos de avance θ_a y retroceso θ_r , medidos justo antes de que la gota comience a deslizarse por la superficie, inclinada en el ángulo de caída ϕ .

1.3 Ecuación de Young

El ángulo de contacto estático depende por una parte de la química de la superficie y del líquido. Más específicamente, depende del balance entre las tres tensiones interfaciales que actúan en la frontera de las tres fases (sólido, líquido y gas) y viene descrito por la ecuación de Young:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_y \quad (2)$$

En la Ecuación (2) γ_{SG} corresponde a la tensión interfacial sólido-gas (o energía superficial), γ_{SL} corresponde a la tensión interfacial sólido-líquido, γ_{LG} corresponde a la tensión interfacial líquido-gas o tensión superficial y θ_y corresponde al ángulo de contacto de Young. El ángulo de contacto de Young es un ángulo de contacto estático de una superficie ideal, químicamente homogénea y topográficamente lisa. Si consideramos que el gas es aire, la ecuación de Young estipula que el ángulo de contacto está definido únicamente por la naturaleza del sólido y el líquido. Las tensiones interfaciales se pueden definir como la cantidad de energía que se requiere para incrementar la superficie de la interfaz por unidad de área, o, como una fuerza por unidad de longitud [7]. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio, al proyectar estas fuerzas sobre el plano sólido, se obtiene la relación de Young (Figura 4).

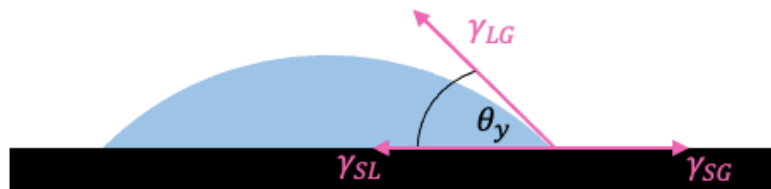


Figura 4. Determinación del ángulo de contacto de Young θ_y a partir de las tensiones interfaciales sólido-gas γ_{SG} , sólido-líquido γ_{SL} y líquido-gas γ_{LG} .

En una gota de líquido, las fuerzas de cohesión entre las moléculas que forman parte de éste no son iguales en la superficie y en el interior del líquido. En el interior, las fuerzas se anulan y tienen una energía baja, mientras que en la superficie las fuerzas cohesivas no se cancelan y tienen mayor energía. Por ello el sistema tiende a minimizar el total de energía reduciendo al mínimo el área superficial de la gota de líquido. Similarmente, los átomos dentro de un material sólido se unen entre sí mediante enlaces que pueden ser de distinta naturaleza: iónicos, covalentes, metálicos. Sin embargo, los átomos en la superficie no están completamente rodeados por otros átomos y por lo tanto pueden atraer adsorbatos, mediante interacciones de van der Waals. Mientras más grande resulta la energía superficial, mayor es la adhesión de los adsorbatos a la superficie. Es así, como el grado de mojabilidad depende de la relación entre la energía necesaria para el aumento de la superficie de la gota y la ganancia de energía por adsorción, que compensa la primera [8]. En equilibrio, la energía del sistema se minimiza. Las superficies hidrofóbicas tienden a tener energías superficiales muy bajas y el ángulo de contacto depende casi completamente de la tensión superficial del líquido.

1.4 Topografía de las superficies

Como hemos visto, la ecuación de Young asume una superficie ideal que es químicamente homogénea y topográficamente lisa, sin embargo este no es el caso para superficies reales que son típicamente heterogéneas y rugosas. Tanto la química como la topografía de las superficies influyen en las propiedades de mojabilidad. Los estados de Wenzel y de Cassie-Baxter son ejemplos de cómo la topografía de una superficie puede influenciar el valor del ángulo de contacto aparente medido y la adhesión entre sustrato y líquido.

1.4.1 Estado de Wenzel

El estado de Wenzel describe superficies químicamente homogéneas y topográficamente rugosas [9]. En términos simples, el estado de Wenzel, es aquel en que la gota penetra en los surcos de la microestructura (Figura 5). La estructura rugosa afecta tanto las propiedades de mojabilidad (θ_c) como la adhesión (histéresis) del material [10].

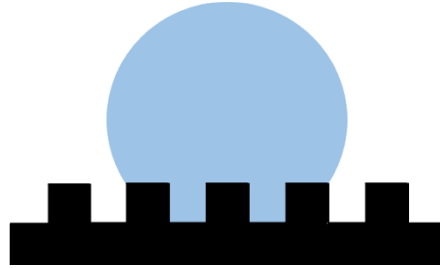


Figura 5. Gota de líquido en una superficie rugosa formando un estado de Wenzel.

En cuanto a las propiedades de *wetting*, el ángulo de contacto cambia según la ecuación de Wenzel:

$$\cos \theta_c = r \cos \theta_y \quad (3)$$

En la Ecuación (3), θ_c representa el ángulo de contacto aparente estático que se mide al introducir la rugosidad al material y θ_y representa el ángulo de contacto de Young, que corresponde al ángulo de contacto estático si la superficie fuera lisa. El parámetro r representa el factor de rugosidad y se define como la razón entre el área superficial rugosa real y el área geométrica proyectada (o aparente). La Ecuación (3) muestra que un estado de Wenzel amplifica la propiedad de mojabilidad del material. Esto es, al introducir rugosidad a un material, si es hidrofílico se vuelve más hidrofílico y si es hidrofóbico se vuelve más hidrofóbico. La explicación recae en que el factor de rugosidad, según su definición, es siempre mayor o igual a uno ($r \geq 1$). En el caso en que el material liso sea hidrofílico ($0^\circ < \theta_y < 90^\circ$) o hidrofóbico ($90^\circ < \theta_y < 180^\circ$) el coseno del ángulo de

contacto es positivo o negativo, respectivamente. Según la Ecuación (3), al introducir el factor de rugosidad, se obtiene que el coseno del nuevo ángulo de contacto (θ_c) aumenta o disminuye para materiales hidrofílico o hidrofóbico, respectivamente. Y dado que la función $f(x) = \cos x$ decrece con el aumento del argumento x , en el caso de materiales hidrofílicos, el nuevo ángulo de contacto (θ_c) disminuye, haciéndolos más hidrofílicos, y aumenta para materiales hidrofóbicos, haciéndolos más hidrofóbicos.

Un estado de Wenzel provoca un aumento en la histéresis [11], [12] y en la adhesión del material, aun si se trata de una superficie hidrofóbica. Esto es porque dentro de una unidad de área medida sobre una superficie rugosa, hay en realidad más superficie, y por lo tanto mayor adhesión, que en la misma unidad de área medida sobre una superficie lisa. Es por esto que un estado de Wenzel, a pesar de la ventaja de poder mejorar las propiedades hidrofóbicas de un material, no funciona como una superficie autolimpiante debido a la fuerte adhesión líquido-superficie.

1.4.2 Estado de Cassie-Baxter

Si la rugosidad de una superficie es muy grande, es energéticamente desfavorable para el líquido mantenerse en contacto con toda la superficie [13]–[15] y puede ocurrir una transición de un estado de Wenzel a un estado de Cassie-Baxter (también conocido como estado de faquir). Cassie y Baxter consideran en su trabajo superficies porosas y no homogéneas [16]. En un estado de Cassie-Baxter la gota no penetra en los surcos de la microestructura (Figura 6), sino que queda arriba de los surcos dando lugar a una capa de aire debajo de la gota. Para que una gota forme un estado Cassie-Baxter, la geometría de la rugosidad tiene que ser cuidadosamente diseñada [17].

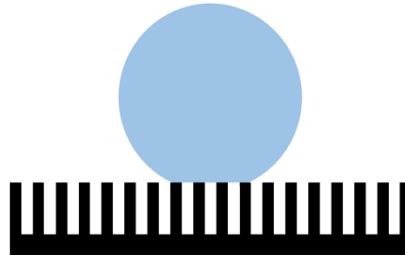


Figura 6. Gota de líquido en una superficie de alta rugosidad formando un estado de Cassie-Baxter.

En cuanto a las propiedades de mojabilidad, el ángulo de contacto cambia según la ecuación de Cassie-Baxter:

$$\cos \theta_c = f(\cos \theta_y + 1) - 1 \quad (4)$$

En la Ecuación (4), θ_c representa el ángulo de contacto aparente estático que se mide al introducir la rugosidad al material y θ_y representa el ángulo de contacto de Young, que corresponde al ángulo de contacto si la superficie fuera lisa. El parámetro f corresponde a

la razón de área de la interfaz sólido-líquido, mientras que la razón de área de la interfaz líquido-aire debajo de la gota corresponde a $1 - f$. Esto es considerando que las interfaces son planas, pues la gota es grande comparada con los surcos, implicando que la curvatura de las interfaces a la escala de la porosidad es despreciable. En un estado de Cassie-Baxter, tanto el área de contacto como la adhesión entre la gota de líquido y la superficie se reducen drásticamente, mientras menor sea la fracción de sólido en contacto con el líquido (f), menores son el ángulo de caída y la histéresis.

Cuando se depositan partículas contaminantes sobre una superficie en un estado de Cassie-Baxter, el área de contacto y las fuerzas de adhesión entre partícula y superficie también se reducen considerablemente. La adhesión entre la partícula y la superficie puede explicarse por la existencia de fuerzas débiles de van der Waals [18], mientras que la adhesión entre la partícula y una gota de agua se debe a fuerzas capilares mucho más fuertes [19], [20]. Por ello las partículas tienen mayor afinidad con las gotas de agua y cuando estas se deslizan por la superficie, se llevan consigo las partículas contaminantes hacia fuera de la superficie. Es por esto que un estado Cassie-Baxter es ideal para aplicaciones autolimpiantes.

2 Motivación

Uno de los grandes problemas de la industria fotovoltaica es el ensuciamiento de los módulos fotovoltaicos. La suciedad en los módulos describe el proceso de deposición y acumulación de material particulado o polvo en las superficies frontales de vidrio de los módulos fotovoltaicos. Éste fenómeno está influenciado por diversas condiciones ambientales y climáticas, pues, tanto la tasa y la composición de la suciedad, como la limpieza natural debido al viento y la lluvia varían con la ubicación.

Las celdas solares son dispositivos que convierten la luz en energía eléctrica. El polvo que se acumula en las superficies frontales de los módulos provoca un aumento de la reflexión y la absorción de los fotones incidentes por las partículas depositadas. Esto reduce la irradiancia solar incidente en la celda fotovoltaica y consecuentemente reduce la producción de energía eléctrica de los módulos fotovoltaicos. La presencia de suciedad también conduce a un sombreado no homogéneo, lo que puede desencadenar puntos calientes en los módulos fotovoltaicos, afectando su desempeño. Cuando las partículas se acumulan en los vidrios de los paneles fotovoltaicos, es difícil eliminarlas si no se realiza una limpieza con regularidad. En las regiones desérticas y semiáridas, donde la instalación de paneles solares es atractiva debido a los largos períodos de luz y las grandes áreas de irradiación, el costo de limpieza es muy alto ya que el agua es un recurso escaso. Los procedimientos de limpieza resultan en una carga financiera adicional para el operador, debido a los costos de mantenimiento y operación y posteriormente implica un aumento en el costo de la energía. Además, en algunos casos estos procedimientos pueden dañar la superficie del vidrio.

Actualmente los módulos fotovoltaicos se fabrican con un período de garantía de 25 años [21] y se instalan en diferentes ángulos de inclinación para obtener la máxima eficiencia según la latitud de la instalación. Cuando la inclinación es igual a la latitud de posición, los paneles fotovoltaicos ofrecen su más alto rendimiento, dado que al mediodía los rayos del sol caen perpendicularmente hacia la parte frontal del módulo [22]. Idealmente, el ángulo de caída ϕ debería estar por debajo del ángulo de instalación de los módulos fotovoltaicos. En este contexto, las superficies superhidrofóbicas y sus propiedades de autolimpieza se consideran una posible solución para el ensuciamiento de los módulos fotovoltaicos. La aplicación de recubrimientos superhidrofóbicos micro/nanoestructurados a los módulos fotovoltaicos, reduce el ensuciamiento mediante el efecto de Loto. Las propiedades superhidrofóbicas del recubrimiento permiten que las gotas de agua se deslicen sobre la superficie inclinada con un ángulo de caída bajo, debido a las bajas fuerzas de adhesión entre las gotas de agua y el recubrimiento. La baja energía superficial y la micro/nanoestructuración del recubrimiento, minimizan la adherencia del material particulado a la superficie y, por consiguiente, se adhieren a las gotas de agua y

son arrastrados fuera de la superficie, minimizando la acumulación de suciedad en los módulos fotovoltaicos.

De esta manera, los recubrimientos superhidrofóbicos ayudan a mantener la eficiencia de generación de energía y el desempeño de los módulos fotovoltaicos. Además, el desarrollo de estos recubrimientos es ventajoso para la implementación comercial y la sostenibilidad de los módulos fotovoltaicos, ya que consiste en una solución pasiva a largo plazo, y reduce drásticamente los costos de mantenimiento y recursos necesarios en otros procedimientos de limpieza.

3 Estado del Arte

Las propiedades autolimpiantes de las superficies superhidrofóbicas son bien conocidas por los estudios de superficies de hojas de plantas acuáticas e insectos. En la mayoría de las superficies superhidrofóbicas micro y nanoestructuradas, las gotas de agua forman un estado Cassie-Baxter y exhiben propiedades autolimpiantes, también conocidas como “efecto de Loto”. Cuando el agua incide en la superficie superhidrofóbica, se forman gotas de forma casi esférica, que se deslizan fácilmente sobre la superficie, llevándose el polvo y la suciedad, lo que resulta en un efecto autolimpiante. El descubrimiento del efecto de Loto motivó el desarrollo de superficies hidrofóbicas artificiales para distintas aplicaciones. Estas superficies se preparan empleando estructuras rugosas de tamaño micro/nanométrico en materiales de baja energía superficial.

Las superficies hidrofóbicas autolimpiantes constituyen una de las mejores soluciones para prevenir el ensuciamiento de los módulos fotovoltaicos, el cual es un problema importante que afecta su desempeño y requiere un mantenimiento costoso. La superficie de los módulos fotovoltaicos se puede recubrir con una capa hecha de un material hidrofóbico que actúa como un recubrimiento autolimpiante. Los trabajos de Vüllers *et al.* [23], Bukhari *et al.* [24], Isbilir *et al.* [25], Wang *et al.* [26] y Fathi *et al.* [22], se destacan en el estudio de la aplicación de recubrimientos hidrofóbicos sobre módulos fotovoltaicos para lograr propiedades autolimpiantes y reducir el efecto del ensuciamiento en la eficiencia de generación de energía de los módulos.

Vüllers *et al.* [23], utilizaron nano y microestructuras en las superficies de los módulos fotovoltaicos para lograr la superhidrofobicidad y estudiaron las propiedades ópticas y de mojabilidad de dichos recubrimientos. Inspirándose en la topografía de la superficie de plantas acuáticas cubiertas de tricomas, desarrollaron películas de policarbonato (PC) superhidrofóbicas, cuyas propiedades de autolimpieza se originan en una densa red de nano y micropelos distribuidos aleatoriamente en arreglos de microcavidades (MCA) [27], [28]. Luego, deconstruyeron el recubrimiento en un MCA y en una capa de nano y micropelos, para estudiar la influencia de estos componentes estructurales en las propiedades ópticas del recubrimiento. A partir de ello, concluyeron que la eliminación parcial de los nano y micropelos reduce las pérdidas por reflexión en aproximadamente un 2%.

Para lograr propiedades superhidrofóbicas y autolimpiantes en materiales con alta energía superficial, como el PC, se requieren nanoestructuras y microestructuras de alta relación de aspecto (AR) con un área mínima de contacto entre el agua y el sólido. Para estructuras de MCA con baja AR, deben usarse materiales con baja energía superficial, como polímeros fluorados, para lograr estas propiedades. Por ello transfirieron la topografía del MCA a polímeros fluorados (FEP, etileno propileno fluorado), que es un polímero altamente

transmisivo, resistente a los rayos UV, químicamente inerte y mecánicamente estable. Luego, estudiaron las propiedades de autolimpieza de estas películas variando el ángulo de inclinación y el tamaño de los contaminantes, y analizaron la estabilidad de sus propiedades de mojabilidad (*wetting*) frente a gotas impactantes. Por último, investigaron las propiedades ópticas de las películas FEP-MCA fabricadas, y su impacto en la generación de fotocorriente, cuando se integran sobre dispositivos fotovoltaicos de silicio multicristalino encapsulado en vidrio.

Para caracterizar las propiedades de mojabilidad (*wetting*) de las muestras, se realizaron mediciones de ángulo de contacto estático y ángulo de caída de películas FEP planas (no estructuradas) y FEP-MCA (estructuradas). Los ángulos de contacto estáticos se midieron con un goniómetro para gotas de agua de 3 μl . Los ángulos de caída se midieron depositando gotas de 12 μl e inclinando la superficie hasta que la gota rodara, usando un goniómetro equipado con una unidad de base inclinable electrónica. El FEP plano, es hidrofóbico con un ángulo de contacto con el agua de $\theta_c = 109,63 \pm 0,65^\circ$ y un ángulo de caída de aproximadamente 41° . La estructura de MCA aumenta la rugosidad de la superficie de la película de FEP y da como resultado una superficie superhidrofóbica con un ángulo de contacto con el agua de $\theta_c = 157,50 \pm 5,60^\circ$ y un ángulo de caída de $\phi = 4,81 \pm 3,02^\circ$ (Figuras 7a y 7b).

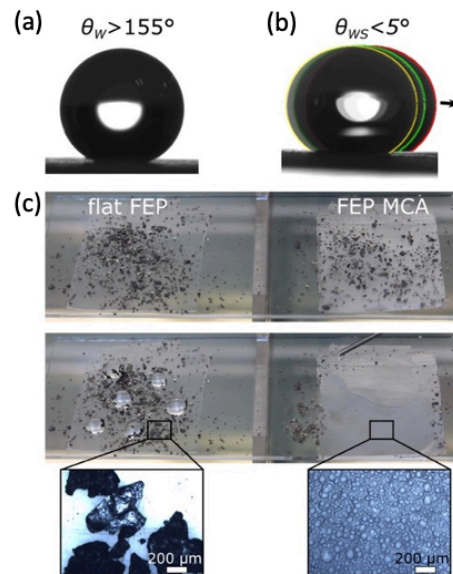


Figura 7. Propiedades de *wetting* y autolimpieza sobre FEP plano y FEP-MCA. (a)Gota de agua de 3 μl sobre FEP-MCA con ángulo de contacto con el agua $\theta_c > 155^\circ$, denotado por los autores como θ_w . (b) Serie de imágenes de una gota de agua de 12 μl sobre FEP-MCA deslizándose a un ángulo de caída $\phi < 5^\circ$, denotado por los autores como θ_{ws} . (c) FEP plano (izquierda) y FEP-MCA (derecha) después de la contaminación con polvo de grafito y la posterior dispensación de gotas de agua para un ángulo de inclinación de 10° . Las magnificaciones corresponden a imágenes de microscopio óptico después de la prueba de autolimpieza [23].

Las propiedades autolimpiantes del FEP-MCA sobre portaobjetos de vidrio fueron estudiadas para distintos ángulos de inclinación. Sobre las muestras se depositaron dos tipos de contaminantes: polvo de grafito (tamaño: 30-900 μm) o arena de mar (tamaño: 100–315 μm) y se dispensaron manualmente gotas de agua consecutivas en las superficies. Las Figuras 7c y 8a y la Figura 8b demuestran el efecto de autolimpieza observado en FEP-MCA en comparación con el de FEP no estructurado para polvo de grafito en ángulos de inclinación de 10 a 45° y para arena de mar en ángulos de inclinación de 10 a 35°, respectivamente. Las gotas dispensadas en FEP no estructurado se adhieren a la superficie, mientras que las gotas de agua dispensadas en FEP-MCA se deslizan por la superficie y recogen los contaminantes. Independiente del ángulo de inclinación, los contaminantes se limpiaron con éxito de la superficie del MCA, mientras que el FEP no estructurado no mostró ningún comportamiento de autolimpieza.

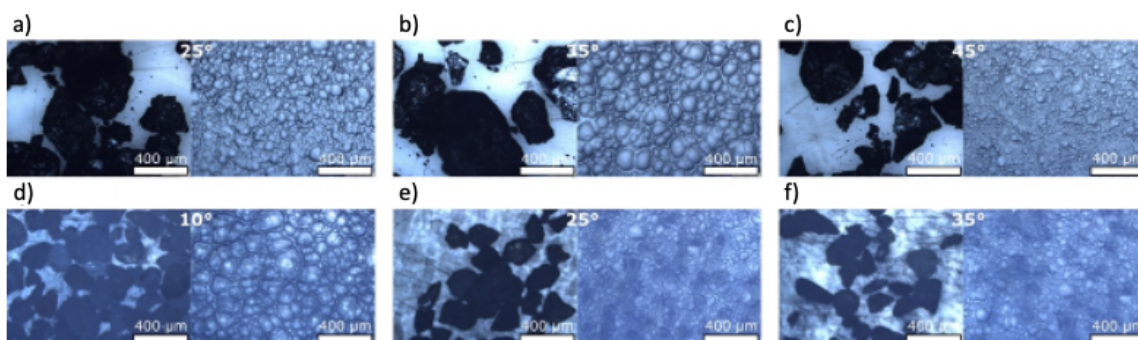


Figura 8. Imágenes de microscopio óptico: posterior a la contaminación de las muestras con polvo de grafito y dispensación de gotas de agua en ángulos de inclinación de: a) 25°, b) 35° y c) 45°, y posterior a la contaminación de las muestras con arena de mar y dispensación de gotas de agua en ángulos de inclinación de d) 10°, e) 25° y f) 35°. En cada una de las seis imágenes, la muestra de la izquierda corresponde al FEP no estructurado y la muestra de la derecha corresponde al FEP-MCA [23].

Cuando las gotas de agua impactan en una superficie superhidrofóbica, puede ocurrir una transición del estado de Cassie-Baxter a un estado de Wenzel, lo que resulta en gotas que se adhieren a la superficie y, por lo tanto, pierden sus propiedades autolimpiantes. Para probar la estabilidad de las propiedades de *wetting* de la superficie frente al impacto del agua, se estudió el comportamiento de gotas de agua de 13 μl dispensadas desde alturas de 5 y 10 cm, correspondientes a $1,08 \pm 0,05$ y $1,38 \pm 0,04$ m/s, respectivamente, sobre FEP-MCA y FEP no estructurado inclinado a 0, 10, 20 y 30°. Estas mediciones se llevaron a cabo con una cámara de alta velocidad. La Figura 9 muestra imágenes secuenciales de gotas de 13 μl que caen sobre FEP no estructurado y FEP-MCA, a $1,08 \pm 0,05$ m/s con una inclinación de 30°.

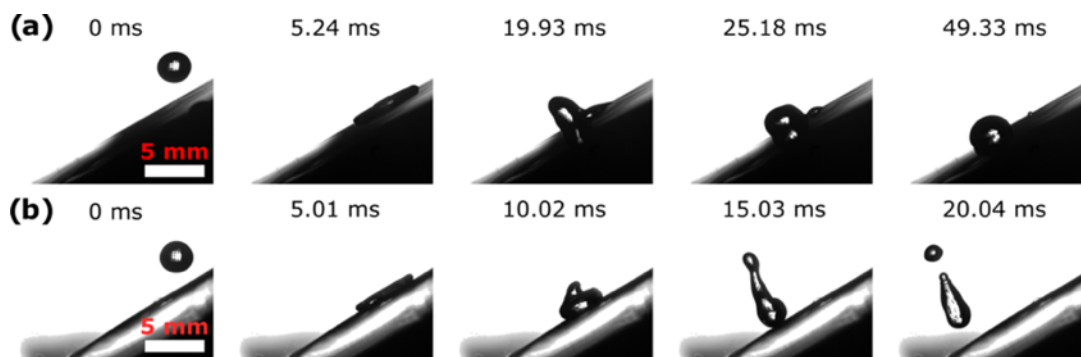


Figura 9. Serie de imágenes de una gota de agua de 13 μ l impactando a $1,08 \pm 0,05$ m/s las superficies de: (a) FEP no estructurado y (b) FEP-MCA, inclinadas a 30° [23].

En FEP no estructurado la gota golpea la superficie, se deforma y recupera su forma hemisférica, estando constantemente en contacto con el sustrato. Debido a la inclinación y la hidrofobicidad del FEP, la gota se desliza una corta distancia por la pendiente antes de detenerse, pero aun así se adhiere firmemente a la superficie. En FEP-MCA la gota se deforma después de golpear la superficie, pero debido a su superhidrofobicidad, no moja la superficie y rebota. Tras más impactos en la superficie, la gota sigue deformándose y rebotando, hasta que se transfiere suficiente energía cinética, y la gota rueda fuera de la superficie. Las gotas que impactan en el FEP-MCA rebotan en el sustrato independientemente de los ángulos de inclinación y de la velocidad de caída.

Los resultados demuestran que las películas de FEP-MCA poseen propiedades estables de *wetting* y de autolimpieza bajo contaminación y gotas impactantes, para distintos ángulos de inclinación, y tienen propiedades anti-ensuciamiento superiores en comparación con las del FEP no estructurado.

Para evaluar el efecto de la película FEP-MCA en la salida eléctrica de los dispositivos fotovoltaicos, la película se acopló a una celda solar de silicio multicristalino encapsulada en vidrio. La Figura 10 muestra las curvas de corriente-voltaje para un dispositivo fotovoltaico sin recubrimiento en comparación con un dispositivo fotovoltaico con FEP plano y con FEP-MCA, bajo incidencia normal.

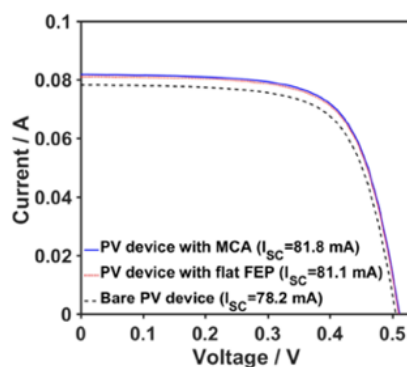


Figura 10. Curvas I-V de una celda solar de silicio encapsulada en vidrio (curva punteada) y una celda solar de silicio encapsulada en vidrio con películas de FEP no estructurado (curva roja) y FEP-MCA (curva azul) [23].

Al comparar las corrientes de cortocircuito de los dispositivos recubiertos, con la del dispositivo encapsulado solo en vidrio, se observa que el acoplamiento de FEP no estructurado presenta una ganancia del 3,7% en la corriente, mientras que el acoplamiento de FEP-MCA da como resultado una ganancia del 4,6% en la corriente. Esta diferencia de 0,9 puntos porcentuales entre el FEP estructurado y no estructurado, se debe a la microestructura del MCA, mientras que el resto de la mejora está asociada a que el índice de refracción del FEP introducido ($n=1,34$) es menor que el índice de refracción del vidrio ($n\sim 1,5$).

En conclusión, Vüllers *et al.* [23] desarrollaron una película polimérica fluorada con topografía de MCA, que puede servir como recubrimiento autolimpiante superhidrofóbico en dispositivos fotovoltaicos y que además mejora su desempeño eléctrico. Se demostró que al estructurar con un MCA una superficie hidrofóbica, como lo es la del FEP plano, se obtienen mejores propiedades de *wetting* y autolimpieza.

Los recubrimientos hidrofóbicos deben ser duraderos para proporcionar un beneficio funcional durante períodos de tiempo comparables con la vida útil de los paneles solares. Los paneles solares están expuestos permanentemente al ambiente externo y esto produce condiciones desafiantes que varían con la ubicación, por lo cual, es importante anticipar cualquier degradación de los recubrimientos. Bukhari *et al.* [24] depositaron un recubrimiento hidrofóbico de sílice trimetilsililado sobre sustratos de vidrio usando el método de *dip coating* y lo sometieron a tensiones ambientales de laboratorio que incluían exposición a la radiación ultravioleta (UV) y exposición a *Damp Heat* (DH) hasta 1000 horas. Para estudiar los efectos de las tensiones ambientales sobre los recubrimientos, analizaron las muestras óptica y morfológicamente antes y después de la exposición a cada prueba, y evaluaron el desempeño del recubrimiento utilizando medidas de transmitancia, ángulo de contacto con el agua θ_c y ángulo de caída ϕ .

Antes de someter el recubrimiento a las pruebas ambientales, este produce un ángulo de contacto con el agua de $\theta_c = 106 \pm 0,4^\circ$. Esto es bueno, ya que es más probable que la superficie tenga una durabilidad útil y supere las pruebas de campo si el ángulo de contacto inicial con el agua es superior a 105° [29]. El recubrimiento muestra una morfología homogénea, tanto a través del espesor como a través de la superficie del recubrimiento, proporcionando propiedades hidrofóbicas dentro del volumen. Se espera que esto proporcione protección a largo plazo en caso de que se produzca degradación por pérdida de la superficie por abrasión o erosión. También se midió que el índice de refracción a 550 nm era $n\sim 1,38$. Esto es más bajo que el índice de refracción del vidrio, por lo que el recubrimiento tiene el potencial de actuar también como recubrimiento antirreflectante si se controla el espesor.

La Figura 11 muestra las mediciones de ángulo de contacto con el agua θ_c y ángulo de caída ϕ durante la exposición a la radiación UV. Después de 1000 horas bajo prueba, el ángulo de contacto con el agua se mantuvo a $\theta_c = 105,6^\circ$, mientras que el ángulo de caída

disminuyó de 50° a 40° después de 200 horas de exposición y permanece razonablemente estable hasta 1000 horas. Esto confirma que la superficie permanece significativamente hidrofóbica y que las propiedades autolimpiantes del recubrimiento mejoran con la exposición a la radiación UV. En cuanto a la morfología no se observaron cambios debido a la exposición UV.

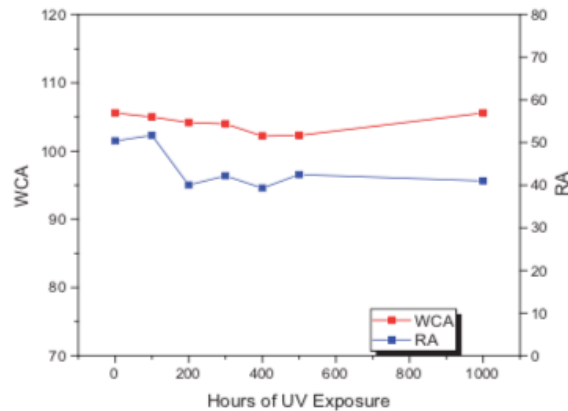


Figura 11. Ángulo de contacto con el agua (rojo) y ángulo de caída (azul) después de 1000 horas de exposición a radiación UV, denotados como WCA y RA por los autores, respectivamente [24].

La prueba de exposición a DH expone el recubrimiento a 85°C y 85% de humedad relativa. La Figura 12 muestra las mediciones de ángulo de contacto con el agua θ_c y ángulo de caída ϕ durante la exposición al DH. Se observa que el recubrimiento permanece hidrofóbico después de 1000 horas de exposición al DH, aunque el ángulo de contacto con el agua disminuyó de $\sim 108^\circ$ a $93,5^\circ$. El ángulo de caída aumentó a $\sim 90^\circ$ después de 1000 horas de exposición, lo cual probablemente esté asociado con el aumento de la rugosidad inducida en la superficie del recubrimiento. Esto indica que las propiedades autolimpiantes se degradan con la exposición al DH.

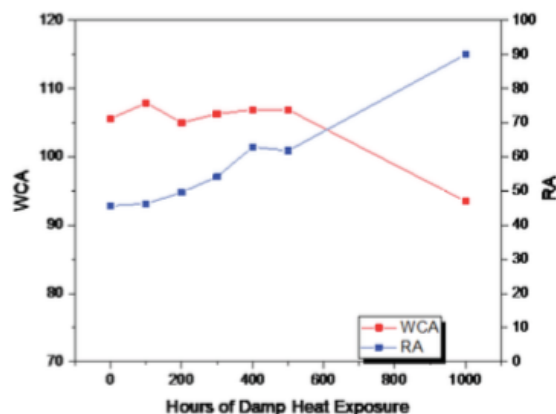


Figura 12. Ángulo de contacto con el agua (rojo) y ángulo de caída (azul) del recubrimiento hidrofóbico después de 1000 horas de exposición bajo DH, denotados como WCA y RA por los autores, respectivamente [24].

Después de la exposición al DH, se observan cambios en la morfología de la superficie del recubrimiento: se producen formaciones circulares que se vuelven más grandes y se esparcen más por la superficie a medida que aumenta el tiempo de exposición. Las causas de estas formaciones circulares son la humedad y las temperaturas elevadas utilizadas en el experimento que activan el curado de cualquier recubrimiento depositado sin curar (típicamente desde el interior de la mayor parte del recubrimiento). Las burbujas de solvente o humedad de la reacción de curado aparecen en la superficie y se convierten en formaciones parecidas a cráteres. Estos defectos superficiales tienen un efecto perjudicial gradual sobre el ángulo de caída y después de 500 horas también tienen un efecto sobre el ángulo de contacto con el agua. Es probable que si las condiciones ambientales locales no exceden las condiciones de curado de temperatura y humedad, entonces el recubrimiento no liberará el solvente o humedad.

El desempeño óptico del recubrimiento se evaluó a partir de mediciones de transmitancia y reflectancia (Figura 13). Después de la exposición a la radiación UV tanto la transmitancia como la reflectancia disminuyeron, lo que indica que hubo un aumento en la absorbancia. Sin embargo, no se observa un cambio significativo. Después de la exposición al DH se observa un aumento en la transmitancia a 570 nm y una disminución en la reflectancia. Esto se atribuye a la formación de cráteres, que adelgaza el recubrimiento y puede conducir a un efecto antirreflectante.

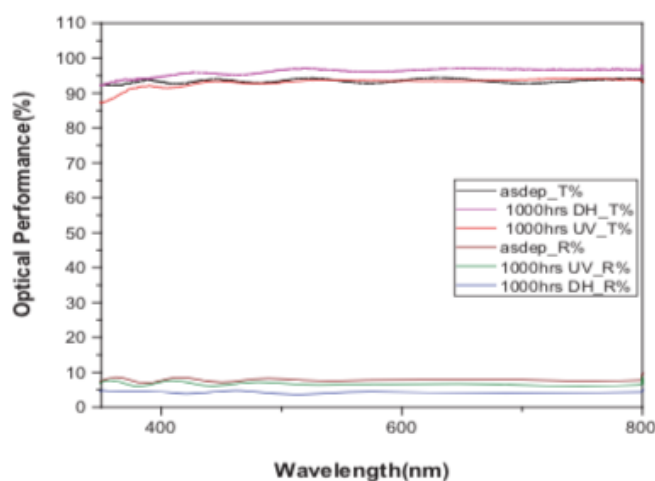


Figura 13. Desempeño óptico del recubrimiento. La transmitancia y reflectancia inicial vienen dadas por las curvas negra y café, respectivamente. La transmitancia y reflectancia después de 1000 horas bajo exposición a DH corresponden a las curvas magenta y azul, respectivamente. La transmitancia y reflectancia después de 1000 horas bajo exposición a radiación UV corresponden a las curvas roja y verde, respectivamente [24].

En conclusión, se demostró que las características autolimpiantes del recubrimiento mejoran después de la exposición a la radiación UV y se degradan después de la prueba de DH. Esto último se debe al aumento de la rugosidad inducida en la superficie del recubrimiento por las formaciones que aparecen como consecuencia de las reacciones de curado activadas por las condiciones extremas de la prueba de DH.

Isbilir *et al.* [25] sometieron recubrimientos hidrofóbicos (no especificados por los autores) para vidrios de módulos fotovoltaicos a distintas pruebas mecánicas y ambientales para evaluar y predecir su durabilidad. Esto es importante porque los recubrimientos deben resistir condiciones exteriores muy duras, e idealmente la vida útil de los recubrimientos debería coincidir con la vida útil del módulo. Para evaluar el desempeño óptico de los recubrimientos, con un espectrofotómetro realizaron mediciones de transmitancia y reflectancia. Para evaluar el desempeño hidrofóbico se realizaron medidas de ángulo de contacto con el agua θ_c y ángulo de caída ϕ . El ángulo de caída se midió antes y después de cada prueba con un sistema de medición desarrollado internamente, utilizando gotas de agua de entre 20 y 40 μl . Además, en algunas pruebas, se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica óptica y de barrido (SEM) para caracterizar la gravedad de la degradación.

Las pruebas de durabilidad usadas en este trabajo simulan condiciones exteriores o exposición a limpieza y mantenimiento, y se llevaron a cabo para evaluar la escala y las causas de la degradación. Dentro de las pruebas de estrés ambiental empleadas en este trabajo, se encuentran el *damp heat* (DH), los ciclos térmicos y la exposición a la radiación ultravioleta (UV). Dentro de las pruebas de estrés mecánicas y químicas, se encuentran la adhesión, la resistencia a la abrasión y la solubilidad en agua. Además, también se realizaron pruebas de impacto de arena y simulación de gotas de lluvia, para las cuales los recubrimientos se colocaron en una plataforma en un ángulo de 45°.

La prueba de exposición a *Damp Heat* (DH) expone el recubrimiento a 85°C y 85% de humedad relativa, durante un total de 1000 horas. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2, donde los coeficientes R y T se refieren a las mediciones de reflectancia y transmitancia, respectivamente. Después de la prueba, el ángulo de contacto con el agua disminuyó de 106,3° a 83,1° lo cual indica que la superficie perdió la propiedad hidrofóbica. Además, el aumento del ángulo de caída muestra que la exposición al DH aumenta la adherencia de las gotas de agua. Esto indica que la exposición al DH degrada las propiedades de mojabilidad de la muestra. En cuanto a las propiedades ópticas, se observó una ligera mejora asociada con los efectos del tratamiento térmico sobre el recubrimiento.

Tabla 2. Resultados de la prueba de *Damp Heat* [25].

	Inicial	500 horas	1000 horas
$\theta_c(^{\circ})$	106,3	90,7	83,1
$\phi(^{\circ})$	73,0	-	78,2
R(%)	7,3	7,0	6,3
T(%)	92,9	92,8	93,1

La prueba de ciclos térmicos expone la muestra a un total de 200 ciclos, donde cada uno consta de 10 minutos de exposición a 85°C seguido de 10 minutos a -40°C sin control de humedad. Los resultados de las mediciones ópticas e hidrofóbicas muestran que el

recubrimiento era resistente a los ciclos térmicos (Tabla 3). Las mediciones de ángulo de contacto con el agua muestran una degradación gradual con un número creciente de ciclos, aunque la superficie permanece hidrofóbica. Sin embargo, se observa una mejora en el ángulo de caída con la exposición a ciclos térmicos. Las mediciones de transmitancia y reflectancia no muestran cambios significativos. Esto muestra que el efecto de la exposición a la radiación UV sobre el ángulo de caída y el ángulo de contacto con el agua puede variar por separado según la química del recubrimiento, ya que los dos no están relacionados.

Tabla 3. Resultados de la prueba de ciclos térmicos [25].

	Inicial	100 ciclos	200 ciclos
$\theta_c(^{\circ})$	106,3	104,5	102,1
$\phi(^{\circ})$	72,9	-	50,1
R(%)	7,0	6,8	6,7
T(%)	93,1	92,9	92,9

La Tabla 4 muestra las mediciones después de la prueba de exposición a la radiación ultravioleta. La disminución del ángulo de contacto con el agua muestra que la exposición a la radiación UV afecta el desempeño hidrofóbico de los recubrimientos. Además, el ángulo de caída aumenta ligeramente con la exposición a la radiación UV. La exposición a la radiación UV no afecta el desempeño óptico de manera significativa.

Tabla 4. Resultados de la prueba de exposición ultravioleta [25].

	Inicial	250 horas	500 horas
$\theta_c(^{\circ})$	106,3	100,7	99,1
$\phi(^{\circ})$	72,5	-	79,4
R(%)	7,8	7,6	7,3
T(%)	92,7	92,3	92,4

Para determinar la adhesión de los recubrimientos al sustrato de vidrio, se presionó firmemente una cinta adhesiva de 1 pulgada de largo y 1 pulgada de ancho sobre el área recubierta durante 10 segundos con una pulgada adicional para sujetar la cinta. Luego, la cinta se retiró rápidamente en 1 segundo. Los resultados no revelaron desprendimiento del recubrimiento y no se observó ningún cambio en su desempeño óptico e hidrofóbico (Tabla 5). Los resultados son consistentes con una buena adherencia.

Tabla 5. Resultados de la prueba de adhesión [25].

	Inicial	Después de la exposición
$\theta_c(^{\circ})$	106,3	105,9
$\phi(^{\circ})$	71,0	72,5
R(%)	7,9	8,0
T(%)	92,6	92,6

La prueba de resistencia a la abrasión (desgaste abrasivo por material particulado) es importante para evaluar la durabilidad de los recubrimientos hidrofóbicos cuando se exponen a ciclos de mantenimiento o limpieza. Las mediciones de la Tabla 6 indican que el ángulo de contacto con el agua se redujo drásticamente por debajo de 90° , perdiendo su propiedad hidrofóbica. Un aumento significativo en el ángulo de caída podría deberse al aumento de la rugosidad o la eliminación del recubrimiento hidrofóbico en el área desgastada. Por otro lado, los resultados ópticos son similares a los del vidrio sin recubrimiento, lo que sugiere que, en algunos casos, la mayor parte del recubrimiento se eliminó durante la prueba. La Figura 14 muestra las medidas de transmitancia en el rango de longitud de onda de 350 a 800 nm. Como se muestra en el gráfico, la transmitancia de la muestra de vidrio sin recubrimiento es menor que la transmitancia del vidrio con recubrimiento antes de la prueba de abrasión. Esto es porque la reflectancia de la superficie disminuye al aplicar el recubrimiento. Sin embargo, después de la prueba la transmitancia del vidrio con recubrimiento se redujo al nivel del vidrio sin recubrimiento. La degradación de las propiedades ópticas e hidrofóbicas indican que el recubrimiento no es resistente a la abrasión.

Tabla 6. Resultados de la prueba de resistencia a la abrasión [25].

	Inicial	100 ciclos	200 ciclos
$\theta_c(^{\circ})$	104,8	76,5	70,2
$\phi(^{\circ})$	44,3	70,2	89,1
R(%)	7,2	8,3	8,3
T(%)	92,9	92,0	92,0

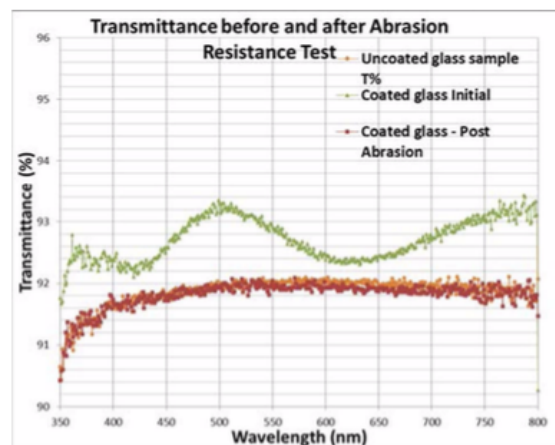


Figura 14. Mediciones de transmitancia para la muestra de vidrio sin recubrimiento (naranja), y con recubrimiento antes (verde) y después (rojo) de la prueba de resistencia a la abrasión [25].

La prueba de solubilidad consta de 12 niveles de severidad. La exposición menos severa es la inmersión del recubrimiento en agua desionizada (DI) y la exposición más severa consiste en la inmersión del recubrimiento en agua DI hirviendo durante 2 minutos,

seguida de la inmersión en agua DI a temperatura ambiente durante 1 minuto. Los recubrimientos fueron expuestos gradualmente a las condiciones más severas. Las mediciones de ángulo de contacto con el agua y ángulo de caída iniciales tenían valores de $\theta_c = 118,6^\circ$ y $\phi = 47,6^\circ$ respectivamente. Después de la exposición a la prueba de solubilidad, las mediciones de ángulo de contacto con el agua y ángulo de caída dieron valores promedio sobre la superficie de $\theta_c = 104,4^\circ$ y $\phi = 75,3^\circ$ respectivamente. El θ_c más bajo fue de $99,6^\circ$ y el más alto fue de $118,5^\circ$ para la muestra analizada. En los bordes de las muestras recubiertas, se midió un ángulo de contacto con el agua más bajo después de un total de 96 horas de inmersión en agua DI (nivel de severidad 3). El recubrimiento conservó su hidrofobicidad hasta la prueba al nivel de severidad 12, mientras que el ángulo de caída aumentó de $47,6^\circ$ a $75,3^\circ$ después de la prueba de solubilidad, lo cual significa una degradación en las propiedades autolimpiantes del recubrimiento. Los resultados de las mediciones de transmitancia y reflectancia indicaron una ligera degradación en las propiedades ópticas del recubrimiento.

Después de la prueba de impacto de arena, se investigó el nivel de daño sobre la superficie recubierta usando SEM (Figura 15). Las imágenes confirman los diferentes efectos del impacto de la arena en diferentes lugares. Algunas áreas solo se dañaron levemente, mientras que en otras el recubrimiento se eliminó por completo. Los resultados de las mediciones ópticas e hidrofóbicas confirman que las áreas dañadas en diferentes grados dan como resultado diferentes niveles de degradación del desempeño hidrofóbico. La Tabla 7 muestra los valores de las mediciones ópticas y los valores promedio de las mediciones hidrofóbicas. Después de limpiar la superficie con aire, el ángulo de contacto con el agua promedio (θ_c) fue de $84,6^\circ$, mientras que el θ_c más bajo medido fue de $62,5^\circ$. Después de limpiar con alcohol isopropílico (IPA) y agua desionizada (DI), el (θ_c) promedio fue de $92,8^\circ$, mientras que el (θ_c) más bajo medido fue de $70,0^\circ$. Estos resultados indican que parte de la superficie perdió su propiedad hidrofóbica debido a la prueba de impacto de arena. Además, el ángulo de caída aumentó significativamente, a un ángulo mayor a $90,0^\circ$ después de la limpieza con IPA y agua DI, lo cual significa una degradación en las propiedades autolimpiantes del recubrimiento. Los resultados de las mediciones de transmitancia y reflectancia indicaron una ligera degradación en las propiedades ópticas del recubrimiento.

Tabla 7. Resultados de la prueba de impacto de arena [25].

	Inicial	Después de la prueba		
		sin limpieza	limpieza con aire	limpieza con IPA y agua DI
$\theta_c (^\circ)$	119,5	-	84,6	92,8
$\phi (^\circ)$	76,8	-	-	>90,0
R(%)	2,8	4,4	3,4	4,2
T(%)	96,8	96,5	96,0	96,1

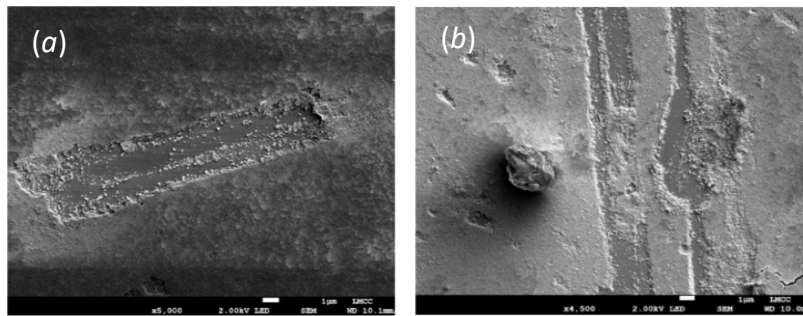


Figura 15. Imágenes SEM después de la prueba de impacto de arena. (a) Área dañada del recubrimiento. (b) Área parcialmente dañada del recubrimiento [25].

Para simular el efecto de la lluvia, utilizaron agua desionizada, de lluvia y del grifo. La prueba se llevó a cabo durante un período continuo de 1 minuto y se midió que el diámetro de las gotas simuladas estaba entre 2 y 3 mm sobre un sustrato de vidrio plano. Después de la exposición, la muestra se dejó secar en condiciones atmosféricas. Las mediciones de la Tabla 8 indican que el efecto de las manchas de agua (*water stains*) es muy perjudicial para el desempeño óptico e hidrofóbico. Un ligero aumento en el ángulo de contacto con el agua posiblemente se deba a una rugosidad adicional causada por la exposición. Esta rugosidad adicional también provocó un aumento en el ángulo de caída, pues las manchas de agua obstruyen el movimiento de la gota de agua al rodar. La Figura 16 es una imagen de la superficie de recubrimiento después de secarse en condiciones atmosféricas, donde se ven claramente las manchas de agua. Los resultados de la prueba de simulación de gotas de lluvia enfatizan que el ángulo de caída debe estar por debajo de un "valor crítico", de modo que las gotas de agua limpien la superficie y reduzcan el riesgo de manchas en la superficie. Idealmente, el ángulo de caída debería estar por debajo del ángulo de instalación de los módulos fotovoltaicos.

Tabla 8. Resultados de la prueba de simulación de gotas de lluvia usando agua del grifo [25].

	Inicial	Después de la prueba			
		Valor máximo	Valor mínimo	Después de la limpieza	Mancha después de la limpieza
$\theta_c(^{\circ})$	118,9	128,0	52,0	125,0	90,0
$\phi(^{\circ})$	61,1	-	>90,0	83,0	>90
R(%)	1,3	1,1	5,4	1,5	1,4
T(%)	98,6	98,2	96,0	98,5	98,4

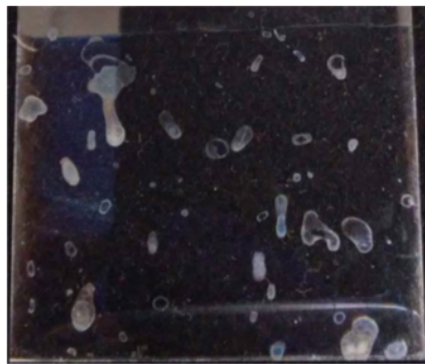


Figura 16. Superficie del recubrimiento después de la prueba de simulación de gotas de lluvia, después de secarse a temperatura ambiente [25].

En conclusión, este trabajo consideró las pruebas y los estándares que deben aplicarse a los recubrimientos hidrofóbicos para garantizar que sean aptos para su propósito. Los resultados de las pruebas muestran que el desempeño hidrofóbico de los recubrimientos se degrada a diferentes niveles para diferentes tensiones ambientales. En particular, se encontró que las pruebas de *damp heat*, resistencia a la abrasión, impacto de arena e impacto de lluvia son las que producen una mayor degradación de las propiedades hidrofóbicas de los recubrimientos.

Wang *et al.* [26] desarrollaron películas superhidrofóbicas autolimpiantes de flúor o silicio para reducir el impacto de la deposición de polvo en la eficiencia de los módulos fotovoltaicos. El sustrato que utilizaron para preparar las películas superhidrofóbicas era vidrio de 130 mm × 130 mm con un espesor de 3,2 mm, utilizado especialmente para módulos fotovoltaicos. Este sustrato fue sometido a un proceso de limpieza y luego se utilizó un proceso de recubrimiento por pulverización para depositar las películas superhidrofóbicas. Cuatro módulos fueron recubiertos con materiales superhidrofóbicos: dos con silicio y dos con flúor, mientras que los otros dos se dejaron sin recubrimiento para tenerlos como referencia. Con un espectrofotómetro se midió la transmitancia de las muestras, y luego con un simulador solar, se irradiaron las muestras para evaluar sus características fotovoltaicas. Después, las muestras se colocaron en un soporte con un ángulo de inclinación de 40° para ser sometidas a procesos de simulación de deposición de polvo y condensación, para lo cual utilizaron partículas de arcilla roja de 25 µm como fuente de polvo. Finalmente, se investigó el efecto del polvo residual en la superficie sobre la transmitancia de la luz y el impacto de la densidad de arena en las propiedades fotovoltaicas de las muestras, al monitorear su potencia de salida y las curvas características I-V.

Antes del proceso de deposición de polvo, se midieron los ángulos de contacto de las gotas de agua sobre el sustrato y las dos películas, para determinar la diferencia de hidrofobicidad entre ellos. Como se muestra en la Figura 17, las gotas de agua en el sustrato tienen un ángulo de contacto de 44,6°, correspondiente a una superficie hidrofílica. Los ángulos de contacto de las gotas de agua para las películas de silicio y flúor son 158,7° y

153,5°, respectivamente, lo que indica que las películas son superhidrofóbicas. Por lo tanto, con estas películas, el módulo fotovoltaico puede utilizar la función de autolimpieza de las superficies superhidrofóbicas para mejorar su eficiencia de generación de energía.

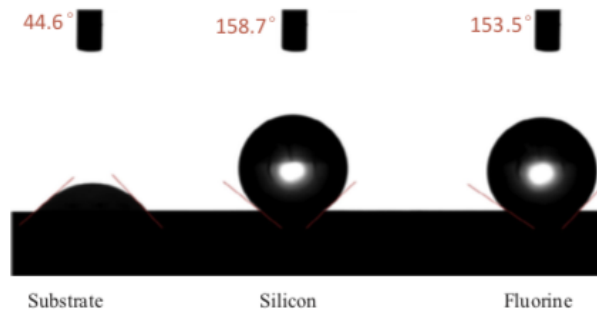


Figura 17. Imágenes de ángulo de contacto sobre (de izquierda a derecha): sustrato, película de silicio y película de flúor [26].

La Figura 18 muestra los resultados para la transmitancia de luz que se midió con un espectrofotómetro a longitudes de onda entre 200 y 800 nm. A una longitud de onda de 600 nm, las transmitancias de luz de las muestras de silicio, flúor y sustrato fueron del 92,5%, 92,2% y 87,6%, respectivamente. Las transmitancias de las dos películas superhidrofóbicas son más altas que las del sustrato. Esto se debe a que cuando la luz llega a la superficie de la película superhidrofóbica, la estructura antirreflectante en forma de columna micro-nanométrica (Figura 19) refleja solo una parte de la luz solar y la mayoría de la luz es multirrefractada hacia el interior del módulo fotovoltaico. De la Figura 18, se observa que la transmitancia de luz de la película a base de silicio es mayor que la de la película a base de flúor. Esto se debe a que el recubrimiento a base de flúor fabricado resulta más grueso que el de silicio, y que los índices de refracción entre ambas películas sean diferentes.

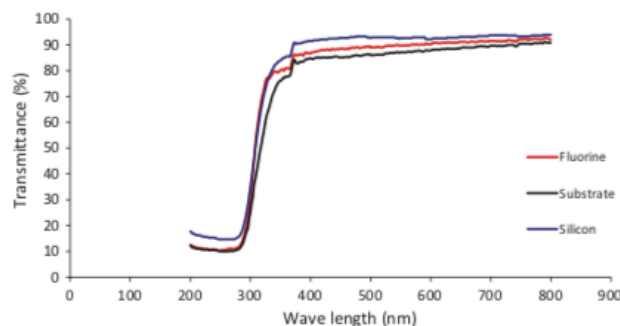


Figura 18. Transmitancia de las muestras de: flúor (rojo), silicio (azul) y sustrato (negro) [26].

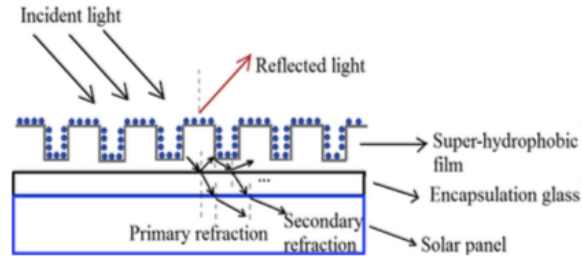


Figura 19. Diagrama esquemático de la estructura antirreflectante de las películas superhidrofóbicas [26].

A continuación, los módulos fotovoltaicos con y sin recubrimientos superhidrofóbicos, se irradiaron con un simulador solar y se evaluaron las características fotovoltaicas con un multímetro (*solar module tester*). Los parámetros del simulador solar se establecieron para que fueran idénticos para cada medición y las muestras fueron colocadas con una inclinación de 40°. Los resultados de estas mediciones se muestran en las Figuras 20 y 21 y en la Tabla 9. Se observa que la corriente de cortocircuito (I_{sc}) del módulo fotovoltaico recubierto con las películas superhidrofóbicas no difiere de la del sustrato, mientras que los parámetros de voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF), eficiencia (η) y potencia de salida máxima ($P_{m\acute{a}x}$) demuestran una mejora con la aplicación de las películas superhidrofóbicas de flúor y silicio a los módulos fotovoltaicos.

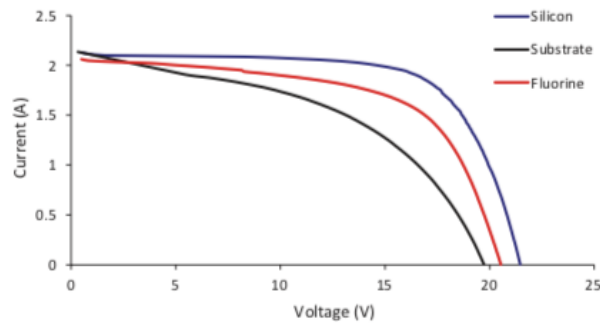


Figura 20. Curvas I-V de las muestras de: flúor (rojo), silicio (azul) y sustrato (negro), antes de los procesos de deposición de arena y condensación [26].

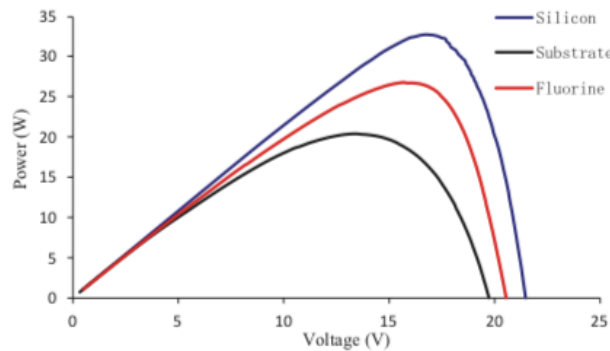


Figura 21. Potencia de salida de las muestras de: flúor (rojo), silicio (azul) y sustrato (negro), antes de los procesos de deposición de arena y condensación [26].

Tabla 9. Mediciones de los parámetros fotovoltaicos del sustrato y del módulo fotovoltaico recubierto con películas superhidrofóbicas a base de silicio y flúor. El error reportado de los parámetros es del 1% [26].

Muestra	Voltaje de circuito abierto V_{oc}	Corriente de cortocircuito I_{sc}	Factor de llenado FF	Eficiencia η	Potencia de salida máxima $P_{m\acute{a}x}$
Sustrato	19,7 V	2,2 A	46,8%	6,2%	20,4 W
Película de Flúor	20,5 V	2,1 A	61,1%	8,1%	26,8 W
Película de Silicio	21,5 V	2,2 A	68,3%	9,9%	32,7 W

Para estudiar los efectos del polvo sobre las características espectrales de las muestras, éstas se colocaron en el simulador de deposición de polvo, luego se sometieron a un dispositivo que simula el proceso de condensación natural y finalmente se midió la transmitancia de las muestras. La Figura 22 muestra que después de los procesos de deposición de polvo y condensación, la transmitancia disminuyó para todas las muestras. La transmitancia del sustrato disminuye con un aumento en la densidad de arena. La muestra de flúor presenta una disminución en la transmitancia al depositar arena, pero no baja más al aumentar la cantidad de arena depositada. La muestra de silicio también presenta una disminución en la transmitancia después de la deposición de arena, pero al aumentar la cantidad de arena depositada, aumenta la transmitancia, en vez de mantenerse o disminuir. Para la misma densidad de arena, durante el proceso de condensación, las películas de silicio y flúor actúan como superficies autolimpiantes, de modo que el polvo en la superficie de la muestra fluye con el rocío, dejando solo una pequeña cantidad de polvo. Por ello la disminución en transmitancia por efecto del ensuciamiento es menor para las películas superhidrofóbicas que para el sustrato.

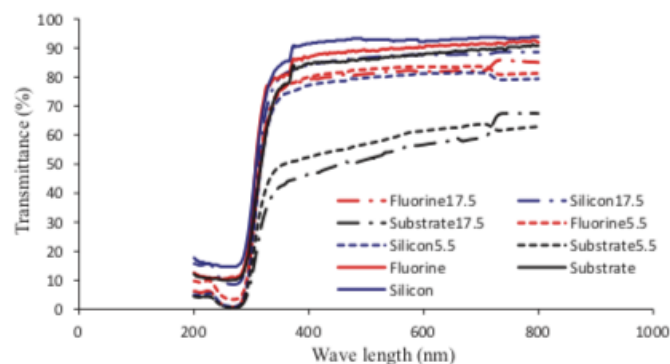


Figura 22. Transmitancia de las muestras de: flúor (rojo), silicio (azul) y sustrato (negro), antes de la deposición de polvo (líneas continuas), y después de la deposición, para densidades de arena de $5,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ (líneas punteadas) y $17,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ (líneas segmentadas) [26].

Las micro-nanoestructuras en la superficie de las películas superhidrofóbicas de flúor son bastante estables a pesar de que la transmitancia de luz y la hidrofobicidad son ligeramente más bajas que las de las películas superhidrofóbicas de silicio.

Para estudiar el efecto de la deposición de polvo en la superficie sobre las propiedades fotovoltaicas de los módulos, se irradiaron las muestras en el simulador solar y se registraron curvas I-V (Figura 23) y curvas de potencia de salida (Figura 24). La Figura 23 muestra que la densidad de arena en la superficie del módulo fotovoltaico no tiene ningún efecto sobre el voltaje de circuito abierto de cada muestra. Sin embargo, se observa que la corriente de cortocircuito disminuye a densidades de arena mayores en cada muestra.

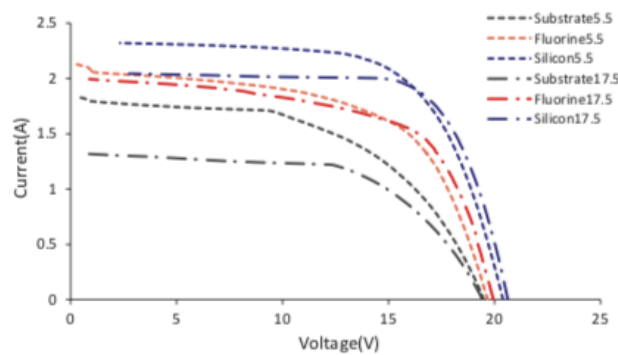


Figura 23. Curvas I-V después de los procesos de deposición de arena y condensación de las muestras de: flúor (rojo), silicio (azul) y sustrato (negro), para densidades de arena de $5,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ (líneas punteadas) y $17,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ (líneas segmentadas) [26].

La Figura 24 y la Tabla 10 muestran que el aumento en la acumulación de polvo resulta en una disminución de la potencia de salida máxima de los módulos con y sin recubrimiento. Sin embargo, la mayor disminución de la potencia máxima de salida se observa para el módulo fotovoltaico sin recubrimiento.

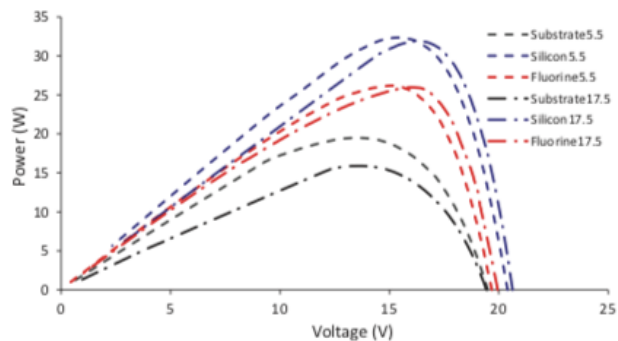


Figura 24. Potencia de salida después de los procesos de deposición de arena y condensación de las muestras de: flúor (rojo), silicio (azul) y sustrato (negro), para densidades de arena de $5,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ (líneas punteadas) y $17,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ (líneas segmentadas) [26].

Tabla 10. Mediciones de potencia de salida máxima ($P_{m\acute{a}x}$) del sustrato y del m3dulo fotovoltaico recubierto con pel3culas superhidrof3bicas a base de silicio y fl3or, para densidades de arena de $5,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ y $17,5 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$. El error reportado de los par3metros es del 1% [26].

	Densidad de arena: $5,5 \pm 0,1 \text{ g / m}^2$	Densidad de arena: $17,5 \pm 0,1 \text{ g / m}^2$
Sustrato	19,5 W	15,9 W
Pel3cula de Fl3or	26,2 W	26,0 W
Pel3cula de Silicio	32,3 W	31,9 W

En conclusi3n, Wang *et al.* [26] observaron que las pel3culas superhidrof3bicas funcionan como recubrimientos autolimpiantes y que tambi3n mejoran la eficiencia de la generaci3n de energ3a fotovoltaica. La pel3cula superhidrof3bica a base de silicio mostr3 un 3ngulo de contacto m3s alto y una transmitancia de luz mayor que la pel3cula de fl3or, pero la transmitancia de la pel3cula de fl3or es m3s estable en el ambiente externo. Adem3s, la eficiencia de generaci3n de energ3a de los m3dulos fotovoltaicos recubiertos con pel3culas superhidrof3bicas a base de fl3or result3 ser la menos afectada por la cantidad de arena acumulada.

Fathi *et al.* [22] proponen la aplicaci3n de nanorecubrimientos autolimpiantes hidrof3bicos sobre paneles solares, para evitar que los m3dulos fotovoltaicos se ensucien debido a la alta densidad de polvo y las altas temperaturas en las regiones de Medio Oriente y 3frica del Norte. En la regi3n costera de Argelia (Tipaza), en la temporada de verano, se estudiaron los valores experimentales de los par3metros el3ctricos de los paneles solares despu3s de 2 meses de operaci3n sin limpieza. Se notaron disminuciones del 16,2% para la potencia m3xima ($P_{m\acute{a}x}$), del 6,6% para la corriente de cortocircuito (I_{sc}) y del 10,8% para la tensi3n de circuito abierto (V_{oc}). La disminuci3n de P_{max} e I_{sc} se debe a las p3rdidas de transmisi3n de luz debido al polvo que cubre el vidrio de los paneles fotovoltaicos. Sin embargo, la importante disminuci3n de alrededor del 10,8% de V_{oc} no est3 clara porque el voltaje de circuito abierto est3 m3s relacionado con la temperatura de la junta que con la intensidad de la luz. En su trabajo, prestaron atenci3n especial para poder explicar estas importantes p3rdidas de V_{oc} en paneles con polvo.

Lo primero que hicieron fue depositar un recubrimiento hidrof3bico de nanotol sobre sustratos de vidrio de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ previamente limpiados y sobre uno de los dos m3dulos fotovoltaicos id3nticos de 20 W de potencia que usaron en este trabajo. Para la deposici3n de polvo, se us3 un banco de pruebas especialmente dise1ado y la densidad de polvo depositado sobre las muestras fue de 5 g/m^2 . Luego, las muestras de vidrio y los m3dulos fotovoltaicos se orientaron en direcci3n sur e inclinados 37° , correspondiente a la inclinaci3n 3ptima del m3dulo fotovoltaico para la regi3n de Argel donde se llevaron a cabo las mediciones. Para evaluar las propiedades 3pticas de las muestras, se realizaron mediciones de transmitancia con un espectrof3tmetro en el espectro de luz de 360 a 780 nm. Mientras que, para evaluar las propiedades termoel3ctricas de las muestras, se

realizaron mediciones de V_{oc} y temperatura de la parte trasera de los módulos fotovoltaicos (*T-back*), en el techo de un edificio de investigación en el sitio estudiado, donde se instaló un banco termoeléctrico para la adquisición de parámetros de paneles fotovoltaicos.

Para verificar el comportamiento de hidrofobicidad del recubrimiento depositado, se capturaron imágenes de gotas de agua sobre superficies de vidrio con y sin recubrimiento mediante un microscopio óptico de alta resolución, para comparar los ángulos de contacto. En la Figura 25, se puede observar un aumento importante del ángulo de contacto de la gota de agua, sin embargo, los autores no especifican su valor.

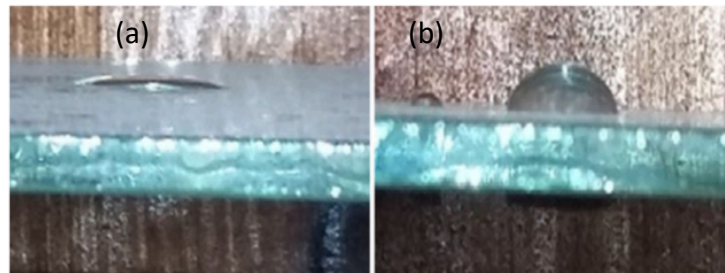


Figura 25. Ángulo de contacto con el agua sobre vidrio (a) sin recubrimiento y (b) con recubrimiento [22].

Los resultados de las pruebas ópticas se muestran en la Figura 26. Se observó que tanto para el vidrio con y sin recubrimiento, el polvo conduce a una disminución de la transmitancia, pero de forma más suave en el caso de los vidrios con recubrimiento. Tanto para los vidrios limpios como para los vidrios con polvo, se observó que el vidrio con recubrimiento presenta una transmitancia mayor que la del vidrio sin recubrimiento. Experimentalmente, se midió que la brecha de transmitancia promedio entre el vidrio con y sin recubrimiento es más grande en el caso de los vidrios con polvo (8,78%) que en el caso de los vidrios limpios (3,73%).

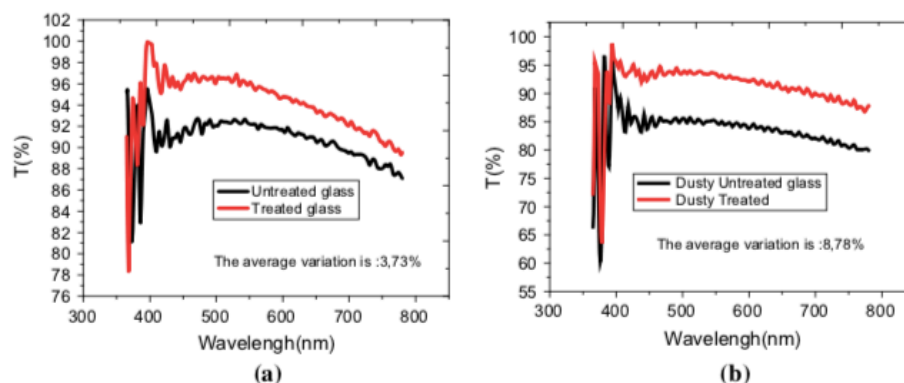


Figura 26. Resultados de transmitancia sobre: (a) vidrios limpios y (b) vidrios con polvo. Las curvas rojas corresponden a vidrio con recubrimiento y las curvas negras a vidrio sin recubrimiento [22].

La reflexión (R) de la superficie, con incidencia normal, viene dada por la fórmula de Fresnel:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (5)$$

En la Ecuación 5, n_1 y n_2 corresponden a los índices de refracción del primer y segundo medio, respectivamente, a la propagación de la luz. Los índices de refracción del aire, vidrio y nanotol, son $n = 1$, $n = 1,5$ y $n = 1,33$, respectivamente. En el caso del vidrio sin recubrimiento se obtiene que $R = 4\%$. Para el vidrio con recubrimiento $R = 2\%$ para la interfaz entre el aire y el nanotol y $R = 0,36\%$ para la interfaz entre el nanotol y el vidrio. Por esta razón, el nanotol actúa como un recubrimiento antirreflectante, ajustando el índice de refracción entre el aire y el vidrio.

Los resultados de las pruebas termoeléctricas para las muestras con polvo se muestran en la Figura 27. Se observa que el módulo fotovoltaico con recubrimiento muestra una T_{back} más baja y un V_{oc} más alto que en el caso del módulo fotovoltaico sin recubrimiento. Esto demuestra que las propiedades termoeléctricas del módulo fotovoltaico se ven mejoradas con la aplicación del recubrimiento.

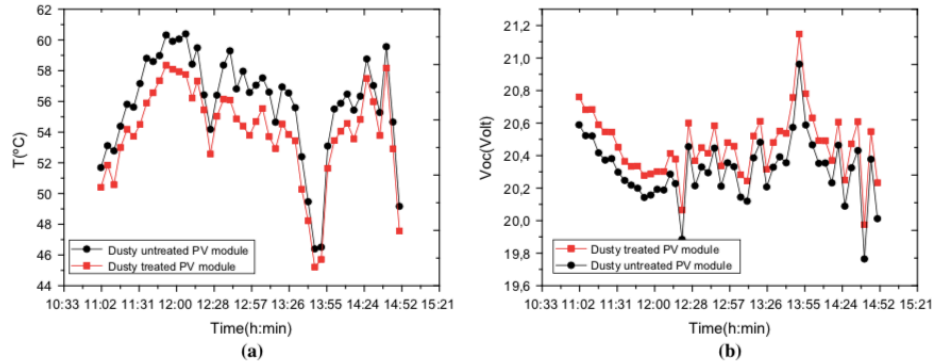


Figura 27. Mediciones termoeléctricas para los módulos fotovoltaicos con polvo, con recubrimiento (rojo) y sin recubrimiento (negro), durante un día de verano (7 de julio de 2015). (a) Temperatura de la parte trasera. (b) Voltaje de circuito abierto [22].

La Figura 28 muestra la variación de V_{oc} versus T_{back} para los módulos fotovoltaicos con y sin recubrimiento. La pendiente del ajuste lineal corresponde al coeficiente de pérdida de voltaje versus temperatura ($\Delta V_{oc} / \Delta T_{back}$). Es importante determinar este parámetro para pronosticar el comportamiento del módulo fotovoltaico con el aumento de temperatura. Las mediciones experimentales demuestran que los módulos fotovoltaicos con nano-recubrimientos tendrán un buen comportamiento en climas cálidos.

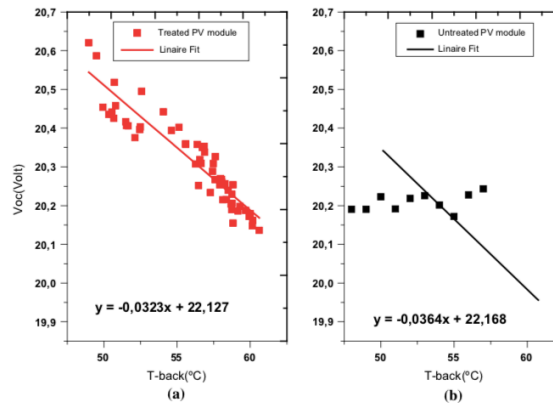


Figura 28. Coeficiente de pérdida de voltaje versus temperatura. (a) Módulo fotovoltaico con recubrimiento. (b) Módulo fotovoltaico sin recubrimiento [22].

La Figura 29 muestra el perfil de temperatura del módulo captado por una cámara térmica. El módulo fotovoltaico con nano-recubrimiento es más frío que uno sin recubrimiento. Esto ocurre porque las partículas de polvo crean microsombas que disminuyen la intensidad de la luz localmente en las celdas y crean puntos calientes en el módulo fotovoltaico, lo que aumenta la temperatura del módulo y luego disminuye el circuito de voltaje abierto.

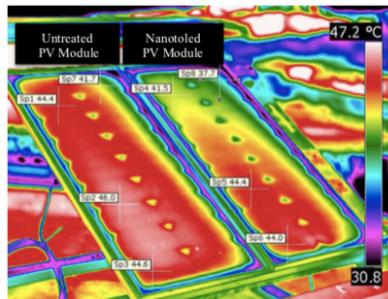


Figura 29. Visualización de los módulos fotovoltaicos sin recubrimiento (izquierda) y con recubrimiento (derecha) a través de una cámara térmica [22].

En conclusión, se determinó experimentalmente que la aplicación de nanorrecubrimientos hidrofóbicos sobre la superficie de módulos fotovoltaicos, reduce la acumulación de polvo, mejora la transmisión de la luz y reduce el fenómeno de "puntos calientes", que contribuyen al aumento de temperatura de los módulos, y por tanto conducen a pérdidas de voltaje.

Los trabajos y estudios previos con respecto a la aplicación de recubrimientos hidrofóbicos para módulos fotovoltaicos muestran que se observa una mejora en la eficiencia de generación de energía, debido a las propiedades autolimpiantes de los recubrimientos hidrofóbicos. Además, se recalca que las mediciones de ángulo de contacto estático y ángulo de caída se utilizan ampliamente para medir las propiedades de mojabilidad (*wetting*) y determinar el desempeño de los recubrimientos hidrofóbicos.

4 Relevancia del Proyecto

La importancia de este proyecto recae en el estudio de las propiedades de mojabilidad de materiales y nanomateriales mediante mediciones de ángulo de contacto y ángulo de caída. En aplicaciones de superficies hidrofóbicas autolimpiantes, la medición del ángulo de caída es crucial para determinar si las propiedades de la superficie logran satisfacer su propósito autolimpiante. Para medir ángulos de caída en el goniómetro, diseñamos e implementamos un sistema de medición que no existía previamente en la Universidad.

5 Objetivo General

El objetivo de este proyecto de investigación es comparar las propiedades de mojabilidad entre materiales con y sin superficies micro/nanoestructuradas, y ver cómo cambian estas propiedades, cuando los materiales son sometidos a procesos térmicos y de recubrimiento.

6 Objetivos Específicos

1. Estudiar las propiedades de mojabilidad de superficies de vidrio, mediante mediciones de ángulo de contacto y ángulo de caída.
2. Analizar el cambio del ángulo de contacto cuando las superficies de vidrio son sometidas a procesos térmicos o son recubiertas con capas delgadas de oro.
3. Determinar una relación entre la estructura de las superficies de cobre, dióxido de silicio y capas delgadas de oro y el ángulo de contacto medido.

7 Hipótesis

La nanoestructuración de los materiales resulta en una mejora de sus propiedades hidrofóbicas, al aproximarse a un estado Cassie-Baxter. Se espera que este tipo de materiales presenten un ángulo de contacto mayor que los materiales no estructurados.

8 Metodología propuesta

8.1 Goniómetro

8.1.1 Elementos del Goniómetro

Para estudiar las propiedades de *wetting* de distintas muestras, llevamos a cabo distintas mediciones de ángulo de contacto con un goniómetro. Los elementos básicos del goniómetro incluyen una fuente de luz, un porta jeringa, un portamuestras, una cámara y un computador con el *software OneAttension* (Figura 30).

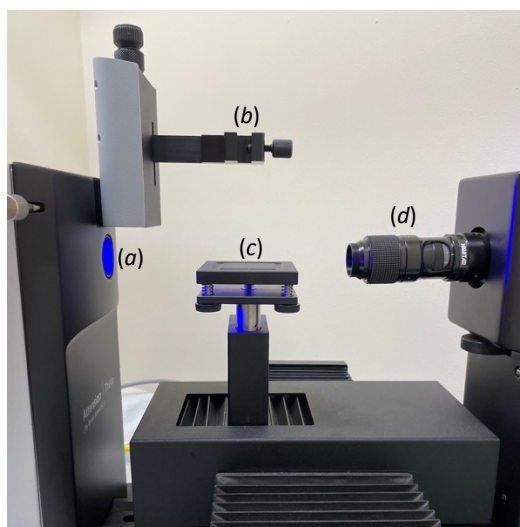


Figura 30. Elementos del goniómetro. (a) Fuente de luz, (b) porta jeringa mecánico, (c) portamuestras, (d) cámara.

8.1.2 Procedimiento

El procedimiento para realizar mediciones con el goniómetro es el siguiente. Primero debemos calibrar y enfocar la cámara fotográfica, y asegurarnos con un nivel de burbuja circular que el portamuestras del goniómetro no esté inclinado. Dependiendo del tipo de medición que queramos realizar, colocamos la muestra en el portamuestras horizontal del goniómetro o en el portamuestras inclinado que hemos diseñado. El paso siguiente es depositar una gota del líquido en la muestra, ya sea con una micropipeta o con una jeringa *Hamilton*, y con el programa *OneAttension* grabamos por 10 segundos a 14 FPS para obtener las mediciones de ángulo de contacto. El *software* del equipo mide el ángulo de contacto mediante un análisis computacional del perfil de la gota y entrega mediciones de ángulo de contacto izquierdo, ángulo de contacto derecho, ángulo de contacto promedio y volumen de la gota. Finalmente, importamos los datos del goniómetro al programa *Mathematica* y promediamos los valores de cada cuadro.

8.1.3 Portamuestras Inclinado

Las Figuras 31 y 32 muestran nuestro primer diseño del portamuestras inclinado. Una vez que fue implementado tuvimos que remover el plato superior del portamuestras del goniómetro para que al inclinar la superficie del portamuestras inclinado, la gota fuese captada por la cámara. Además, debido a que al girar los tornillos que controlan la inclinación, el portamuestras inclinado se movía mucho, le añadimos dos pernos que sujetaban el portamuestras inclinado al portamuestras del goniómetro (Figura 33a).

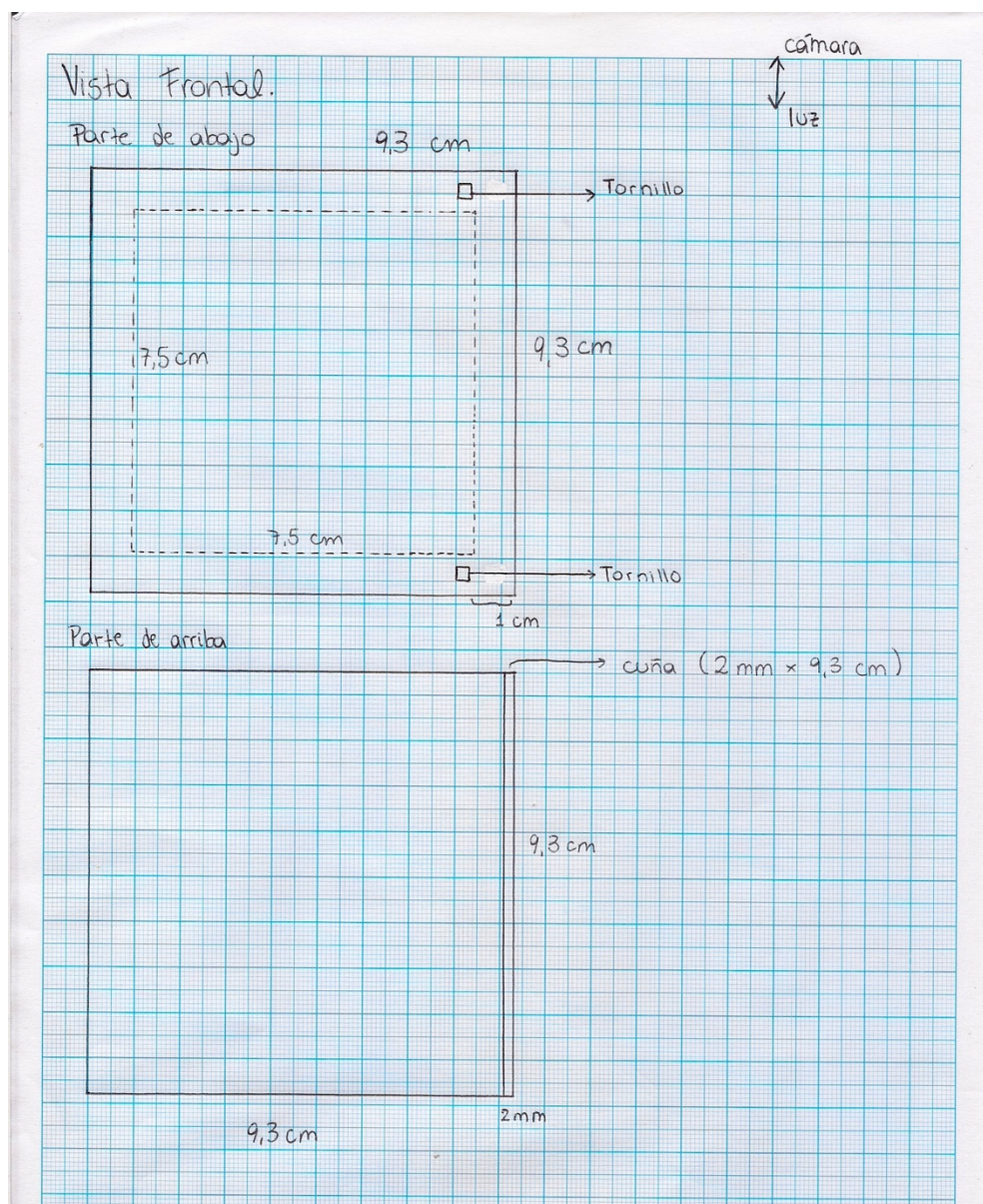


Figura 31. Vista frontal de las dos superficies del portamuestras inclinado (la de arriba que sujeta la muestra y la de abajo que va acoplada al goniómetro).

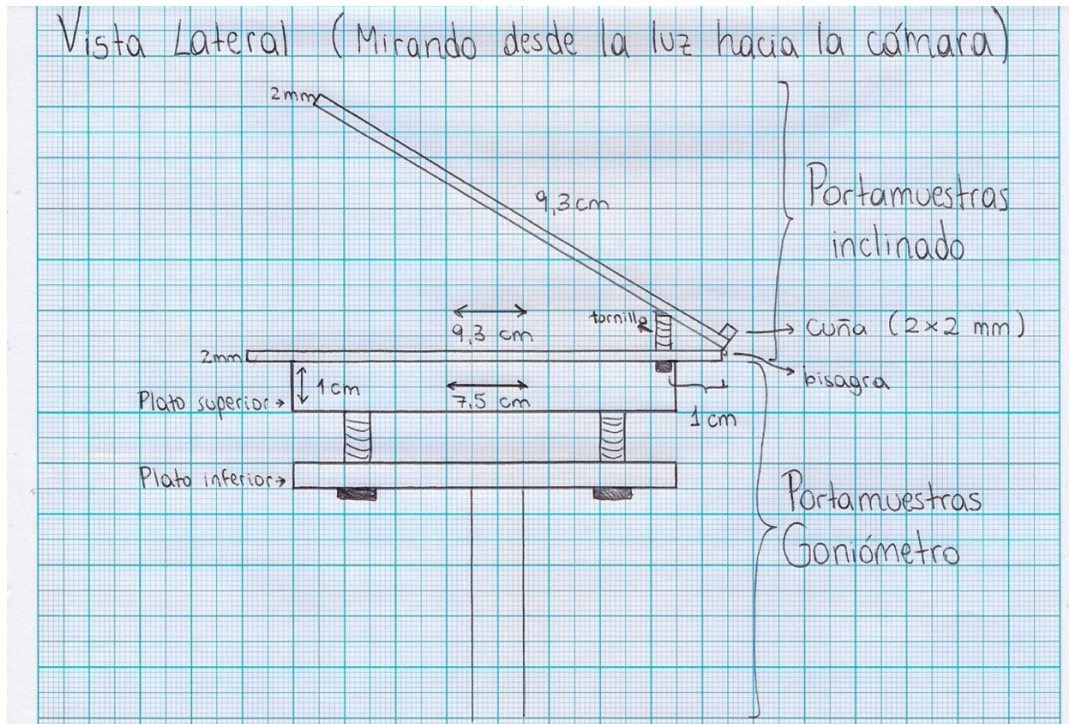


Figura 32. Vista lateral del portamuestras inclinado, acoplado al portamuestras del goniómetro.

Las Figuras 33a y 33b muestran fotografías del portamuestras inclinado que hemos diseñado. Con los dos pernos gruesos y las tuercas acoplamos el portamuestras inclinado al portamuestras del goniómetro, de manera que quede firme (Figura 33a). Para variar el ángulo de inclinación giramos los pernos de los costados (Figura 33b) con una llave Allen hasta alcanzar la inclinación deseada. La manera en que orientamos el portamuestras inclinado para tomar las mediciones en el goniómetro corresponde a la de la (Figura 33b).

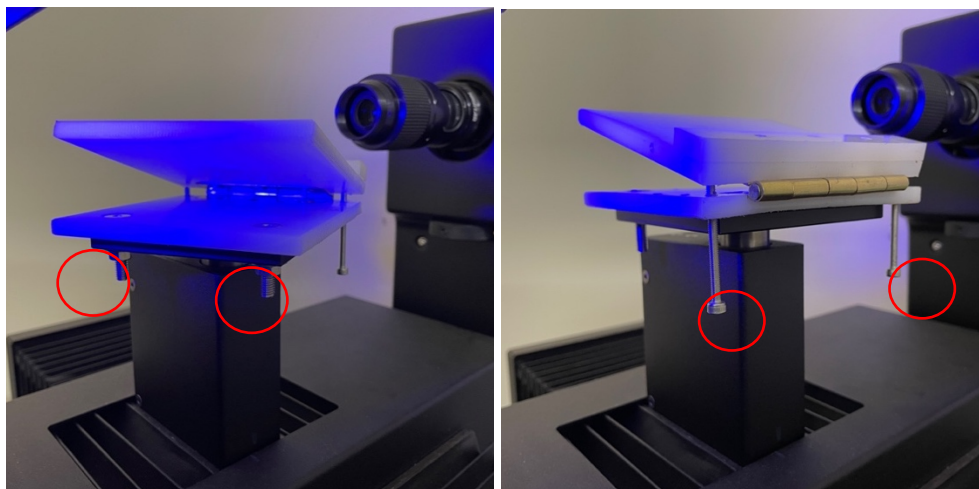


Figura 33. Portamuestras inclinado. (a) Los pernos gruesos están indicados por los círculos rojos. (b) Para tomar las mediciones, esta es la posición del portamuestras inclinado con respecto a la cámara. Los pernos delgados están indicados por los círculos rojos.

8.1.4 Instrumentación para depositar las gotas

Para depositar las gotas de líquido, usamos dos instrumentos distintos, dependiendo de la medición a realizar: una micropipeta de $10\ \mu\text{l}$ con una resolución de $0,5\ \mu\text{l}$ o una jeringa *Hamilton* de $25\ \mu\text{l}$ con una resolución de $0,25\ \mu\text{l}$. La ventaja de usar la micropipeta es que podemos medir distintos líquidos con ella. Solo debemos cambiar la punta de la micropipeta al cambiar de líquido, para evitar su contaminación. Al contrario, solo podemos usar la jeringa para depositar agua destilada y no podemos llenarla con otros líquidos, ya que esto contaminaría tanto el instrumento como el líquido. Sin embargo, esto no consiste en un gran impedimento, dado que el agua es un líquido muy común en las mediciones de ángulo de contacto. Por otro lado, una de las ventajas de usar la jeringa *Hamilton* es que permite depositar gotas en un mayor rango de volumen que la micropipeta, y también tiene una mejor resolución, minimizando el error instrumental de las mediciones. En general, antes de depositar la gota, dejamos que ésta cuelgue (ya sea de la micropipeta o de la jeringa) y luego acercamos de a poco el instrumento a la muestra, de modo que la deposición de la gota sea lo más cuidadosa y delicada posible. Para lograr esto, la jeringa *Hamilton* funciona mejor que la micropipeta.

8.1.5 Tipos de Mediciones

8.1.5.1 Ángulo de Contacto Estático

Para medir ángulo de contacto estático θ_c , colocamos la muestra en el portamuestras horizontal del goniómetro y comenzamos la grabación inmediatamente después de depositar la gota. Idealmente, no debemos esperar mucho tiempo entre que depositamos la gota y empezamos la grabación debido a que la gota puede evaporarse gradual o totalmente, dependiendo del líquido. El ángulo de contacto estático θ_c vendrá dado por el promedio entre el ángulo de contacto izquierdo θ_i y el ángulo de contacto derecho θ_d que forma la gota con la superficie (Figura 34).



Figura 34. Ángulo de contacto estático izquierdo θ_i y derecho θ_d .

8.1.5.2 Ángulo de Contacto Dinámico, Histéresis y Ángulo de Caída.

Los ángulos de avance y retroceso corresponden a los de la Figura 35 justo en el instante anterior a que la gota comienza a moverse. Para medir ángulos de contacto dinámicos: ángulo de avance θ_a y ángulo de retroceso θ_r , acoplamos el portamuestras inclinado al portamuestras horizontal del goniómetro y colocamos la muestra encima. Depositamos la gota de líquido en la muestra con un ángulo de inclinación pequeño para el cual la gota no deslice y empezamos la grabación. Con los pernos comenzamos a incrementar la inclinación del plano, hasta que la gota comience a moverse y mantenemos esa inclinación para obtener los datos correspondientes. Con este método, también podemos calcular el ángulo de histéresis, el cual viene dado por la diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso, y el ángulo de caída ϕ que viene dado por el ángulo de inclinación para el cual la gota comienza a deslizarse por la superficie (Figura 35). Posteriormente, usando el programa *Tracker* podemos determinar el ángulo de caída midiendo el ángulo de inclinación del plano a partir de las imágenes de la grabación.

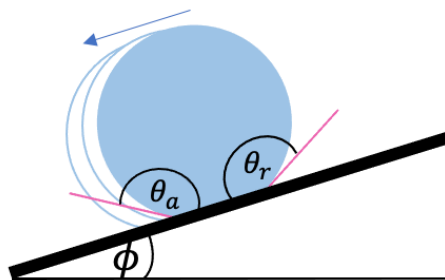


Figura 35. Gota deslizándose por la superficie. Los términos θ_a y θ_r corresponden a los ángulos de avance y retroceso medidos justo antes de que la gota comience a moverse. El término ϕ corresponde al ángulo de caída para el cual la gota comienza a deslizarse por la superficie.

8.2 Microscopio Óptico

8.2.1 Elementos del Microscopio Óptico

En el caso de muestras no transparentes, antes de realizar las mediciones de ángulo de contacto en el goniómetro, observamos la estructura de las muestras mediante un microscopio óptico. Los elementos básicos del microscopio óptico utilizado incluyen: unos oculares, un revólver y cuatro objetivos (de x5, x20, x50 y x100), una platina, un tornillo macrométrico y un tornillo micrométrico (Figura 36).

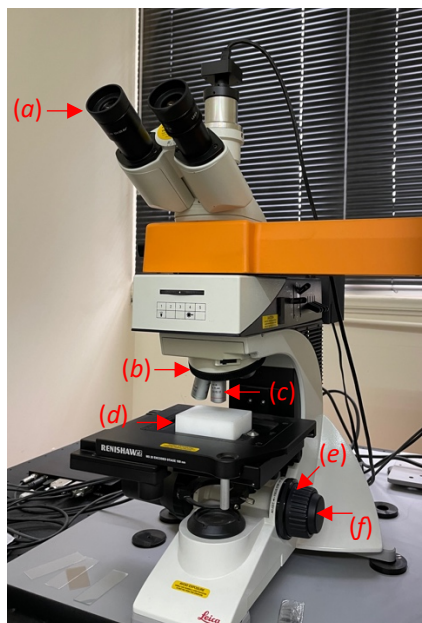


Figura 36. Elementos del microscopio óptico (a) oculares, (b) revólver, (c) objetivos, (d) platina, (e) tornillo macrométrico, (f) tornillo micrométrico.

8.2.2 Procedimiento

Para obtener imágenes de las muestras con el microscopio óptico, el procedimiento es el siguiente. Colocamos la muestra en el portamuestras (platina), seleccionamos un objetivo y mirando a través de los oculares, ajustamos la luminosidad y enfocamos con el tornillo macrométrico y con el tornillo micrométrico. Guardamos la imagen en el computador y con el revólver, cambiamos de objetivo y repetimos el mismo procedimiento.

9 Trabajo Avanzado

Para comparar las propiedades de mojabilidad de distintas superficies y estructuras, en este proyecto realizamos mediciones de ángulo de contacto, ángulo de caída y comparamos imágenes de microscopio óptico de distintas muestras. Las muestras que analizamos en esta investigación se muestran en la primera columna de la Tabla 11. Por cada muestra se hicieron más de tres mediciones sobre las que se calculó el promedio y desviación estándar. En la segunda columna se muestra el ángulo de contacto estático promedio de los 10 segundos de medición. La tercera columna indica el ángulo de contacto estático a los 0,22 segundos de grabación. Éste dato es importante en los casos en que la gota se evapora rápidamente. Y la cuarta columna muestra el volumen que elegimos depositar ya sea con la micropipeta o la jeringa *Hamilton*, con el respectivo error instrumental.

Tabla 11. Mediciones de ángulo de contacto estático con gotas de agua destilada. La columna θ_c indica el ángulo de contacto estático promedio, mientras que la columna $\theta_c(t = 0,22s)$ indica el promedio del ángulo de contacto estático a los 0,22 segundos de grabación de cada medición. La última columna indica el volumen de la gota escogido a depositar con el instrumento correspondiente.

Muestra	θ_c	$\theta_c(t = 0,22s)$	Volumen (μl)
Portaobjeto	$34 \pm 3^\circ$	$34 \pm 3^\circ$	$7,0 \pm 0,1$
Cubreobjeto	$58 \pm 2^\circ$	$59 \pm 2^\circ$	$7,0 \pm 0,1$
Vidrio 600°C (cara frontal)	$83 \pm 4^\circ$	$84 \pm 3^\circ$	$7,0 \pm 0,1$
Vidrio 600°C (cara trasera)	$59 \pm 7^\circ$	$61 \pm 6^\circ$	$7,0 \pm 0,1$
Au5nm	$63 \pm 2^\circ$	$63 \pm 2^\circ$	$7,0 \pm 0,1$
Au10nm	$67 \pm 5^\circ$	$67 \pm 5^\circ$	$7,0 \pm 0,1$
Au20nm	$64 \pm 3^\circ$	$64 \pm 3^\circ$	$7,0 \pm 0,1$
Lámina de cobre	$88 \pm 2^\circ$	89°	$4,0 \pm 0,2$
SiO ₂ liso	$65 \pm 1^\circ$	65°	$4,0 \pm 0,2$
SiO ₂ rugoso	$86 \pm 1^\circ$	86°	$4,0 \pm 0,2$

El portaobjeto y cubreobjeto (*out of the box*) corresponden a muestras de vidrio. En ambos casos el instrumento que usamos para depositar la gota de agua fue la jeringa *Hamilton*. Para la muestra de portaobjeto se realizó un total de 5 mediciones de ángulo de contacto para la misma muestra, mientras que para el cubreobjeto se realizó un total de 3 mediciones para la misma muestra. La razón de medir menos veces el ángulo de contacto del cubreobjeto es que la muestra era más pequeña. Los resultados de las mediciones de ángulo de contacto del portaobjeto ($\theta_c = 34 \pm 3^\circ$) y del cubreobjeto ($\theta_c = 58 \pm 2^\circ$) indican que ambos tipos de vidrio son hidrofílicos, sin embargo, el cubreobjeto presenta un carácter más hidrofóbico que el portaobjeto.

Para las muestras de cubreobjeto y portaobjeto medimos también su ángulo de caída ϕ . Para ello depositamos gotas de agua con la jeringa *Hamilton*, con volúmenes desde 7 a 12 μl . En cada medición, la gota se adhirió fuertemente al sustrato y no se deslizó por la superficie para ángulos de inclinación entre 0° y 90° (Figura 37), lo cual no resulta extraño, debido al comportamiento hidrofílico de las superficies. Para volúmenes más grandes, la gota no queda colgando de la jeringa *Hamilton*, lo cual dificulta una deposición de líquido delicada, por lo cual no realizamos mediciones de ángulo de caída ϕ para volúmenes de gota mayores a 12 μl .

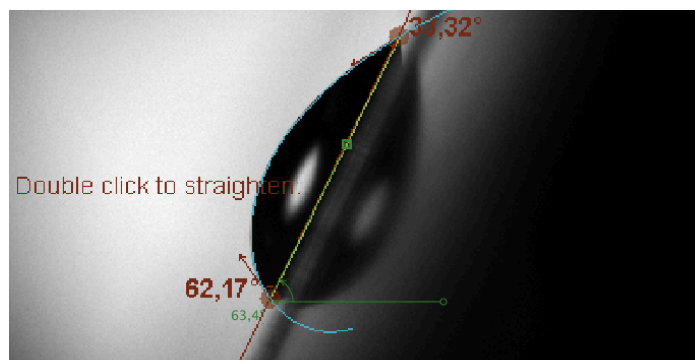


Figura 37. Imagen representativa de una gota de agua sobre una superficie de vidrio inclinada. La gota de agua en esta imagen es de 12 μl y la superficie corresponde a un cubreobjeto inclinado a $63,42^\circ$. La gota se adhiere a la superficie y no se desliza.

Las muestras denominadas vidrio 600°C que aparecen en la Tabla 11 corresponden a cubreobjetos que fueron sometidos a un tratamiento térmico a 600°C . Para estas muestras se realizó un total de 8 mediciones de ángulo de contacto usando 3 muestras idénticas; 4 mediciones correspondían a la cara frontal del vidrio y 4 a la cara trasera. En las 8 mediciones usamos la jeringa *Hamilton* para depositar las gotas de agua. Al comparar las mediciones de ángulo de contacto entre la cara frontal y la cara trasera del vidrio calentado, observamos que un lado de la muestra se volvía más hidrofóbico que el otro. Además, al comparar las mediciones de ángulo de contacto entre cubreobjeto ($\theta_c = 58 \pm 2^\circ$) y la cara frontal ($\theta_c = 83 \pm 4^\circ$) y trasera ($\theta_c = 59 \pm 7^\circ$) del vidrio calentado a 600°C , vemos claramente que el tratamiento térmico mejora las propiedades hidrofóbicas de la cara frontal de la muestra, mientras que la cara trasera mantiene aproximadamente el ángulo de contacto del cubreobjeto. Esto puede deberse a que el vidrio se puso sobre un portaobjeto de cobre para ser calentado.

Las muestras Au5nm, Au10nm y Au 20nm corresponden a muestras de vidrio (cubreobjetos) recubiertas con capas delgadas de oro de grosores de 5, 10 y 20nm respectivamente. En este trabajo se analizaron dos muestras de cada grosor. Las mediciones de ángulo de contacto de la Tabla 11 para las muestras Au5nm, Au10nm y Au20nm corresponden al promedio de un total de 8 mediciones por cada tipo de muestra,

para las cuales se depositaron gotas de agua con la jeringa *Hamilton*. Al comparar las mediciones de ángulo de contacto entre cobreobjeto ($\theta_c = 58 \pm 2^\circ$), y cobreobjeto con capas delgadas de oro ($\theta_c = 63 \pm 2^\circ$ para Au5nm, $\theta_c = 67 \pm 5^\circ$ para Au10nm y $\theta_c = 64 \pm 3^\circ$ para Au20nm), vemos que el tratamiento de la muestra mejora ligeramente su hidrofobicidad. A partir de las mediciones, no se encontró una relación entre el grosor de la capa delgada de oro y el ángulo de contacto medido. En la Figura 38 se observan imágenes de la estructura de las muestras. Como se puede observar, a nivel microscópico se aprecian ciertos defectos de la estructura de las muestras, y si bien, para las muestras Au10nm y Au20nm no se ve una gran diferencia a nivel microscópico en su estructura, a nivel nanoscópico se podría apreciar mejor la estructura.

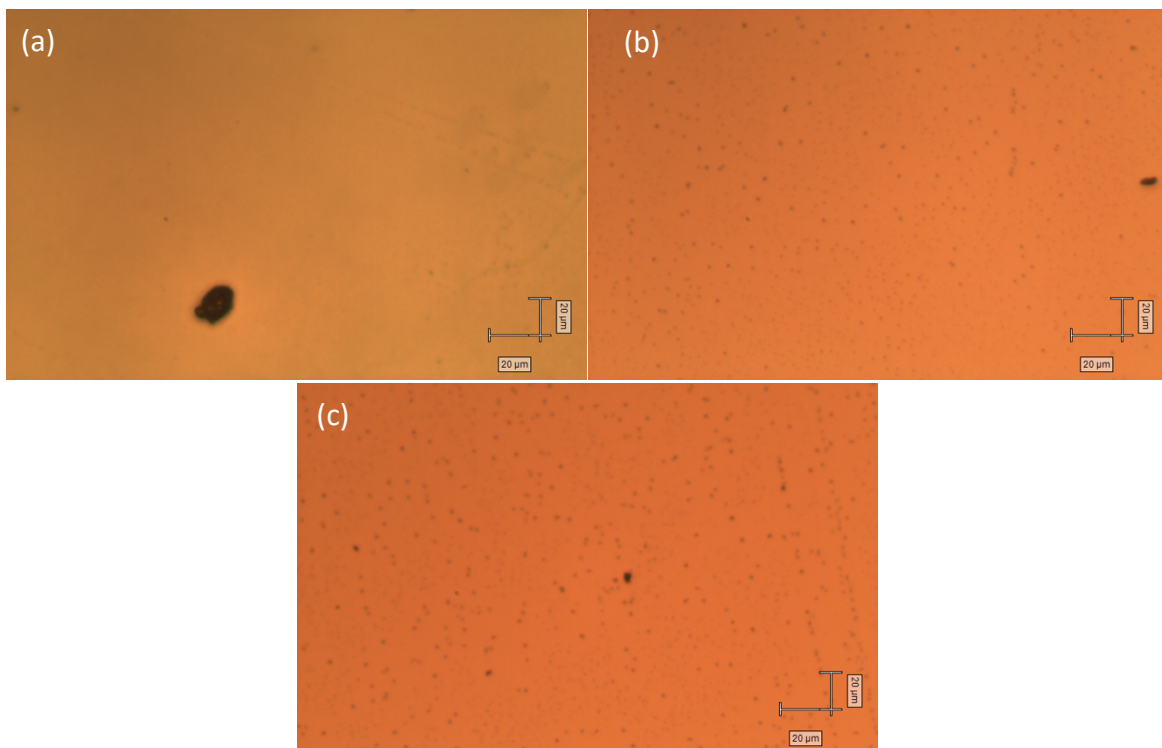


Figura 38. Imágenes de microscopio óptico (objetivo x20) para las muestras de capas delgadas de oro de (a) 5nm, (b) 10nm y (c) 20nm.

Para las muestras de lámina de cobre y obleas de dióxido de silicio (SiO_2) liso y rugoso, se realizó una sola deposición de gota por muestra, debido a su pequeño tamaño, haciendo uso de la micropipeta. Por ello el ángulo de contacto a los 0,22 segundos aparece sin desviación estándar, pues no es un promedio, sino que corresponde a un solo dato. Las mediciones de ángulo de contacto de la lámina de cobre ($\theta_c = 88 \pm 2^\circ$), del lado liso de la oblea de silicio ($\theta_c = 65 \pm 1^\circ$) y del lado rugoso de la oblea de silicio ($\theta_c = 86 \pm 1^\circ$) indican que aquellas superficies son hidrofílicas. En el caso de estas tres muestras, también obtuvimos imágenes de su estructura mediante microscopio óptico mostradas en la Figura 39. Vemos que entre estas tres muestras, las superficies con estructuras más rugosas, que

corresponden a la lámina de cobre y al lado rugoso del dióxido de silicio, son las que presentan mayor ángulo de contacto, mientras que la superficie con estructura más lisa, que corresponde al lado liso del dióxido de silicio, es la que presenta menor ángulo de contacto. En el caso del dióxido de silicio, vemos que a pesar de tener la misma composición química, el lado liso y el lado rugoso presentan distintos ángulos de contacto. Esto indica que la rugosidad de la superficie altera sus propiedades de mojabilidad. Además, debido a que el ángulo de contacto aumenta con la rugosidad, podemos decir que se trata de un estado de Cassie-Baxter, pues en un estado de Wenzel, al tratarse de una superficie hidrofílica, el ángulo de contacto disminuiría con la rugosidad. Para profundizar en el efecto de la rugosidad proponemos hacer mediciones con microscopía de fuerza atómica (AFM).

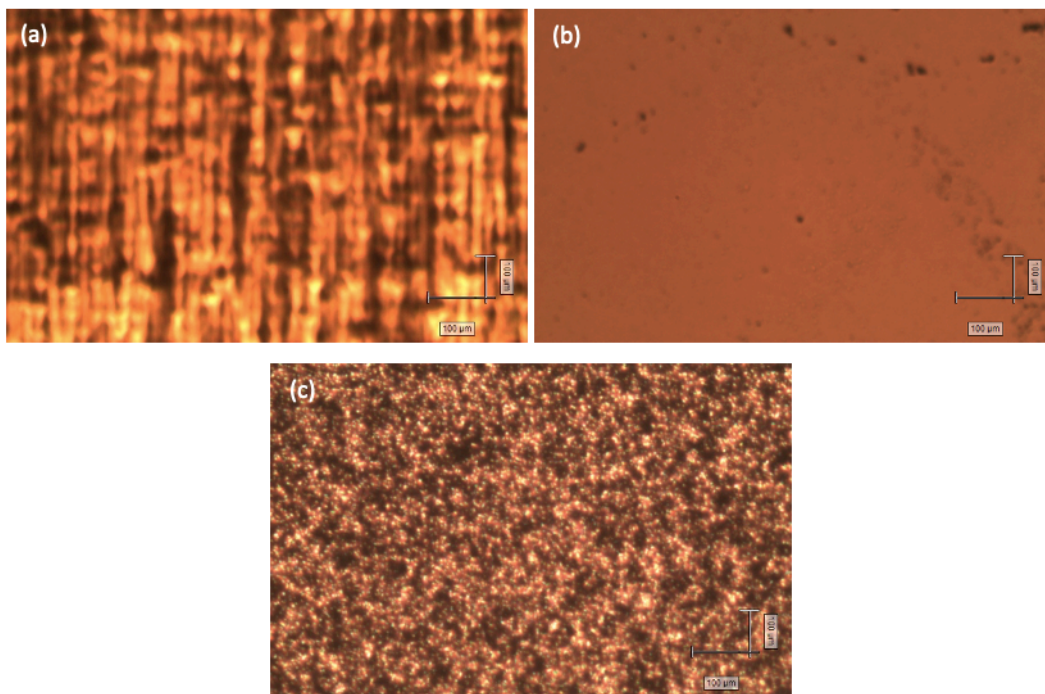


Figura 39. Imágenes de microscopio óptico (objetivo x5) para las muestras de (a) cobre, (b) dióxido de silicio liso y (c) dióxido de silicio rugoso.

10 Conclusiones Preliminares

En este trabajo diseñamos e implementamos un sistema de medición de ángulo de caída y estudiamos las propiedades de mojabilidad de superficies con y sin nano/microestructuras mediante mediciones de ángulo de contacto estático y ángulo de caída. Observamos que las superficies de vidrio presentan un carácter hidrofílico ($\theta_c < 90^\circ$) y una alta adhesión con respecto a las gotas de agua ($\phi > 90^\circ$). Sin embargo, encontramos que cuando la superficie de vidrio es sometida a tratamientos térmicos o de recubrimientos (con capas delgadas de oro en este caso), sus propiedades hidrofóbicas se ven mejoradas. Finalmente, a partir de las imágenes de microscopio óptico de las superficies de dióxido de silicio liso y rugoso, concluimos que al introducir una rugosidad a una superficie, sus propiedades de mojabilidad son alteradas.

11 Proyecciones

Para un mejor funcionamiento del portamuestras inclinado que hemos diseñado, realizamos los siguientes cambios en su estructura (Figura 40): utilizar un tornillo en vez de dos, para facilitar el proceso de cambiar la inclinación del plano, en lugar de usar una llave Allen, incluir una mariposa para facilitar el manejo del tornillo y añadir un transportador al plato superior del portamuestras inclinado para medir el ángulo de inclinación de la muestra. Como trabajos futuros, planteamos determinar experimentalmente la energía superficial de las muestras mediante mediciones de ángulo de contacto de distintos líquidos, sobre la misma superficie. También proponemos medir el ángulo de caída de superficies micro o nanoestructuradas y determinar si forman estados de Cassie-Baxter con poca adhesión y baja histéresis. Y proponemos estudiar la topografía de las muestras con técnicas que permitan observar estructuras más pequeñas como SEM y AFM.

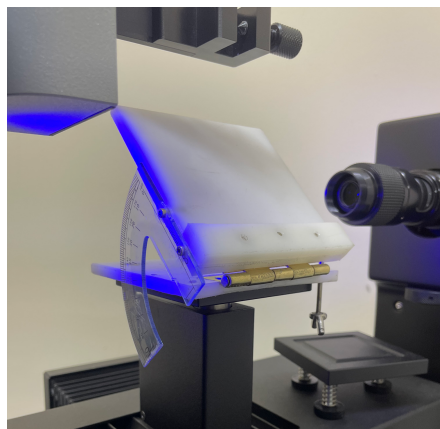


Figura 40. Versión mejorada del portamuestras inclinado.

12 Referencias

- [1] C. Neinhuis and W. Barthlott, "Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces," *Ann. Bot.*, vol. 79, no. 6, pp. 667–677, 1997, doi: 10.1006/anbo.1997.0400.
- [2] K. Koch and W. Barthlott, "Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, no. 1893, pp. 1487–1509, 2009, doi: 10.1098/rsta.2009.0022.
- [3] B. Bhushan, *Biomimetics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [4] C. W. Extrand, "Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces," *Langmuir*, vol. 18, no. 21, pp. 7991–7999, 2002, doi: 10.1021/la025769z.
- [5] H. Dodiuk, P. F. Rios, A. Dotan, and S. Kenig, "Hydrophobic and self-cleaning coatings," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 18, no. 9, pp. 746–750, 2007, doi: 10.1002/pat.957.
- [6] N. K. Mandsberg and R. Taboryski, "The rose petal effect and the role of advancing water contact angles for drop confinement," *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, vol. 5, no. 2, 2017, doi: 10.1088/2051-672X/aa6855.
- [7] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena*, vol. 4, no. 1. New York, NY: Springer New York, 2004.
- [8] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, 1997, doi: 10.1007/s004250050096.
- [9] R. N. Wenzel, "RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, Aug. 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [10] D. Quéré and M. Reyssat, "Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 366, no. 1870, pp. 1539–1556, 2008, doi: 10.1098/rsta.2007.2171.
- [11] R. E. JOHNSON and R. H. DETTRE, "Contact Angle Hysteresis," in *Langmuir*, vol. 22, no. 14, 1964, pp. 112–135.
- [12] A. Lafuma and D. Quéré, "Superhydrophobic states," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 457–460, 2003, doi: 10.1038/nmat924.
- [13] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré, "Wetting of textured surfaces," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 206, no. 1–3, pp. 41–46, 2002, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00061-4.
- [14] N. A. Patankar, "On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces," *Langmuir*, vol. 19, no. 4, pp. 1249–1253, 2003, doi: 10.1021/la026612+.
- [15] A. Marmur, "The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability," *Langmuir*, vol. 20, no. 9, pp. 3517–3519, 2004, doi: 10.1021/la036369u.
- [16] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wetting of porous surfaces.," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 546–551, 1944.
- [17] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, "Designing superoleophobic surfaces with fluoroposs," *2007 AIChE Annu. Meet.*, no. December, pp. 1618–1622, 2007.

- [18] T. S. Chow, "Nanoscale surface roughness and particle adhesion on structured substrates," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 11, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/11/115713.
- [19] O. Pitois and X. Chateau, "Small particle at a fluid interface: Effect of contact angle hysteresis on force and work of detachment," *Langmuir*, vol. 18, no. 25, pp. 9751–9756, 2002, doi: 10.1021/la020300p.
- [20] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré, "Impalement of fakir drops," *Epl*, vol. 81, no. 2, pp. 2–6, 2008, doi: 10.1209/0295-5075/81/26006.
- [21] A. Ndiaye, A. Charki, A. Kobi, C. M. F. Kébé, P. A. Ndiaye, and V. Sambou, "Degradations of silicon photovoltaic modules: A literature review," *Sol. Energy*, vol. 96, pp. 140–151, 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.07.005.
- [22] M. Fathi, M. Abderrezek, and M. Friedrich, "Reducing dust effects on photovoltaic panels by hydrophobic coating," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 19, no. 2, pp. 577–585, 2017, doi: 10.1007/s10098-016-1233-9.
- [23] F. Vüllers *et al.*, "Self-Cleaning Microcavity Array for Photovoltaic Modules," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 3, pp. 2929–2936, 2018, doi: 10.1021/acsami.7b15579.
- [24] S. F. Bukhari, F. Lisco, T. B. Moghim, A. Taylor, and J. M. Walls, "Development of a Hydrophobic, Anti-soiling coating for PV Module Cover Glass," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 2849–2853, 2019, doi: 10.1109/PVSC40753.2019.8981377.
- [25] K. Isbilir, B. Maniscalco, R. Gottschalg, and J. M. Walls, "Test Methods for Hydrophobic Coatings on Solar Cover Glass," in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2017, pp. 2827–2832, doi: 10.1109/PVSC.2017.8366246.
- [26] P. Wang *et al.*, "Reducing the effect of dust deposition on the generating efficiency of solar PV modules by super-hydrophobic films," *Sol. Energy*, vol. 169, no. April 2017, pp. 277–283, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2017.12.052.
- [27] M. Röhrig *et al.*, "Nanofur for Biomimetic Applications," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 4, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1002/admi.201300083.
- [28] M. N. Kavalenka *et al.*, "Bioinspired Air-Retaining Nanofur for Drag Reduction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 20, pp. 10651–10655, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01772.
- [29] K. Isbilir, F. Lisco, G. Womack, A. Abbas, and J. M. Walls, "Testing of an Anti-Soiling Coating for PV Module Cover Glass," *2018 IEEE 7th World Conf. Photovolt. Energy Conversion, WCPEC 2018 - A Jt. Conf. 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC 34th EU PVSEC*, pp. 3426–3431, 2018, doi: 10.1109/PVSC.2018.8547272.