

Estudio de materiales para manufactura de celdas solares: contra-electrodo con grafito y dispersiones con dióxido de titanio

Rafael Leyva Huitrón^a, Darío Iker Téllez Medina^b, Tomás Alejandro Fregoso Aguilar^c, Elier Erkberg Neri Torres^d, Jorge Alberto Mendoza Pérez^e, y Francisco Díaz Cedillo^{*f}.

^a Departamento de Ingeniería en Sistemas Ambientales. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo, México, D.F.

^b Departamento de Ingeniería Bioquímica. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo, México, D.F.

^c Departamento de Fisiología. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo, México, D.F.

^d Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología Instituto Politécnico Nacional. Acueducto s/n, Col. La Laguna Ticomán, Delegación Gustavo A. Madero, C. P. 07340 México, DF

^e Departamento de Ingeniería en Sistemas Ambientales. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo, México, D.F.

^f Departamento de Química Orgánica. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo, México, D.F.

*fdiazc@ipn.mx.

Recibido 30 de Agosto de 2013, Aceptado 06 de diciembre de 2013

Resumen

Se reportan los resultados obtenidos del estudio de dos materiales con aplicación potencial para celdas solares sensibilizadas con colorante (CSSC). Se buscó mejorar la conducción eléctrica en el contra-electrodo y se propuso el uso de una película de grafito depositada sobre cobre. El calentamiento de la película al ser preparada mejoró la conductancia del contra-electrodo; el material aquí propuesto es más accesible y económico que los vidrios conductores ampliamente utilizados. Finalmente, con el objetivo de depositar mediante un proceso sencillo el dióxido de titanio sobre electrodos transparentes, se estudiaron algunas dispersiones con disolventes de diferentes polaridades. Tres dispersiones fueron satisfactorias entre todas las estudiadas. Se encontró que el uso de dimetilformamida, n-propanol y 2-propanol facilita el manejo del semiconductor en fase líquida. Las mezclas resisten por lo menos 14 días sin presentar separación de fases. El tamaño de las partículas dispersas restringe la utilización de estos disolventes para la deposición nanométrica directa del semiconductor durante la manufactura de las CSSC.

Palabras clave: celda solar, grafito, cobre, contra-electrodo, dióxido de titanio.

Abstract

The results obtained from the study of two materials with potential application for dye-sensitized solar cells (DSSC) are reported here. The purpose was to improve the electrical conduction in the counter-electrode and then it was proposed the use of a graphite film deposited on copper. By heating the film to be prepared, the conductance of the counter-electrode was improved; the material proposed here is more accessible and cheaper than the widely used conductive glasses. Moreover, with the aim of depositing titanium dioxide by a simple process on the transparent cell electrodes, some dispersions prepared with solvents of different polarities were studied. Three dispersions were successful among all studied. It was found that the use of dimethylformamide, n-propanol and 2-propanol facilitates handling of the semiconductor in a liquid phase. Mixtures resisted at least 14 days without showing separation of the phases. The size of the dispersed particles restrict the use of these solvents for direct nanometric deposition of the semiconductor during manufacture of the CSSC.

Key words: solar cell, graphite, copper, counter-electrode, titanium dioxide.

1. Introducción

En 1991, Michael Grätzel y Brian O' Regan publicaron el primer artículo que reportaba una celda solar sensibilizada por colorante (CSSC) [1]. Este tipo de artefactos son actualmente una opción para obtener energía eléctrica a bajo costo, partiendo de radiación solar [2]. Dichas células solares funcionan con un proceso foto-electro-químico. Las investigaciones actuales se enfocan en la búsqueda de nuevos materiales y en proponer formas novedosas para la optimización de dichos dispositivos [3]. La tecnología fotovoltaica de estado sólido tiene ahora un fuerte competidor en las CSSC que funcionan a escala molecular y nanométrica. El actual reto es "alcanzar

eficiencias por encima de 15%" aunque ya se han conseguido desarrollos con eficiencias de 12% en celdas a pequeña escala [4].

En términos generales existen cinco variables esenciales para una CSSC: el electrodo transparente, el contra-electrodo, el semiconductor, el colorante y el electrolito. Cuando la luz solar incide en la celda, una molécula de colorante recibe un fotón y promueve un electrón al estado excitado (fotoelectrón). El material que permite el paso de la luz debe ser transparente y conductor; regularmente se utilizan soportes con depósitos nanométricos conductores: óxido de indio con óxido de estaño (ITO) u óxido de estaño con flúor (FTO), entre otros [6, 7, 8]. Debido a la existencia de un semiconductor cristalino en la cercanía de la molécula del colorante, el



fotoelectrón se incorpora a la banda de conducción del semiconductor desde el material sensibilizante (colorante). Los electrones así incorporados se difunden hasta el electrodo transparente (ánodo) y se incorporan al conductor metálico externo. La foto-excitación e inyección al semiconductor de electrones ocasionan que las moléculas de colorante se oxiden y requieran ser regeneradas; para tal fin existe en el sistema un par redox (electrolito) que reduce el colorante. Finalmente el contra-electrodo (cátodo) suministra los electrones provenientes del circuito para equilibrar las cargas eléctricas del electrolito; el contra-electrodo se manufactura con materiales costosos que repercuten en la fabricación de la celda [9, 10, 11, 12, 13]. Su papel principal del es sólo transportar la carga de regreso al sistema y reducir uno de los componentes del par redox para que se regenere químicamente el colorante; no requiere ser transparente, salvo cuando el propio diseño de la CSSC lo requiera; cuenta con dos elementos: el soporte conductor y el depósito conductor (también costoso). El primero de ellos puede ser vidrio o plástico recubierto con material conductor (ITO o FTO) y el segundo puede ser platino u otro metal depositado químicamente [8]. Podría prescindirse del uso de materiales conductores transparentes costosos, en cualquier aplicación comercial y de investigación. Para el semiconductor de la celda se han utilizado con éxito algunos materiales inorgánicos, como dióxidos o trióxidos. Se han reportado algunos métodos para manejar el dióxido de titanio (IV) en mezcla líquida, particularmente como requerimiento para síntesis de nano-estructuras, pero la información relativa a la interacción de dicho semiconductor cristalino con disolventes comunes no se encuentra disponible de forma extensa; dichos datos son necesarios para el manejo de los polvos comerciales y el desarrollo de procesos químicos en general. Según lo reportado por Peterson y otros [15] para MoS_2 and WS_2 , la disolución de un polvo en un disolvente orgánico, asistido por baño en ultrasonido puede dar pie a la formación de agregados muy pequeños de material. El etanol ha sido un disolvente utilizado para las dispersiones de óxido de titanio; dado que constituye un disolvente polar prótico, el estudio de mezclas con disolventes de esa categoría puede arrojar información importante para los fines requeridos en la manufactura de CSSC como depositar sencillamente las capas nanométricas de semiconductor en los electrodos transparentes.

El uso de materiales económicos y accesibles en la composición de la CSSC favorecerá su penetración en el mercado de las energías renovables; el uso de dichos materiales también puede favorecer un costo ambiental menor. Las celdas presentan costos ambientales directos o indirectos. El directo se asocia con la disposición final y con la demanda del producto; el indirecto se relaciona con la vida útil de las mismas. Los trabajos reportados y la experiencia de los autores, sugieren la búsqueda de mejores materiales que los actualmente utilizados. Es necesario explorar la posibilidad del uso de contra-electrodos que no sean transparentes para reducir el costo de los materiales en las celdas, además de investigar la interacción del dióxido de titanio (IV) con diferentes disolventes para preceder el estudio de posteriores deposiciones nanométricas.

Si el estudio de nuevos materiales muestra cualidades

mejores para el contra-electrodo, que los encontrados para el vidrio ITO entonces la manufactura ulterior de las CSSC podría mejorar en términos particulares y generales. Las aplicaciones potenciales tendrían importancia en investigación y comercialización de las CSSC. Si se estudian las fases líquidas en las cuales se puede dispersar o disolver el dióxido de titanio a tamaño nanométrico, entonces podrían desarrollarse métodos para depositar directa y sencillamente el semiconductor en un electrodo transparente. Dicho estudio permitiría generar información para el manejo sencillo del óxido en pruebas de laboratorio y semi-industriales. El objetivo principal de este trabajo fue estudiar materiales de aplicación potencial para CSSC. El primer objetivo fue estudiar películas de grafito sobre un soporte conductor no transparente y barato. El segundo objetivo fue realizar pruebas de interacción con dióxido de titanio en diferentes disolventes.

2. Parte experimental

2.1. Estudio de contra-electrodo

Se prepararon películas conductoras de grafito sobre soportes conductores que fueron vidrios (recubiertos con ITO, manufacturado por Adafruit Industries; espesor de capa conductora: 185 nm, cortado en 25x25 mm) y placas de cobre (calibre 30 AWG, mismas dimensiones). Para depositar grafito se utilizó tinta conductora BarePaint de BareConductive, cinta adhesiva y una navaja de filo sencillo. Se limpiaron los cuadros conductores con agua y jabón regular, luego con etanol y finalmente con agua desionizada. Se depositaron capas de grafito con base en el método de dispersión manual con la navaja del doctor (doctor blade technique) que también se utiliza para depositar rápidamente óxido de titanio [16, 17, 18, 19]. Sobre un pedazo de papel se colocó el soporte conductor con pinzas y se sujetó con cinta a la mesa de trabajo por ambos extremos como se observa en la figura 1. La cinta cubrió las placas 8 mm por el lado izquierdo y 2 mm por el derecho. Con la navaja de un solo filo se dio una pasada sin tinta sobre la superficie para adherir completamente la cinta al cobre o vidrio. Posteriormente se colocó tinta de grafito con la pluma ya referida sobre la superficie como se muestra en la figura 1 y se extendió con la navaja en una sola aplicación.

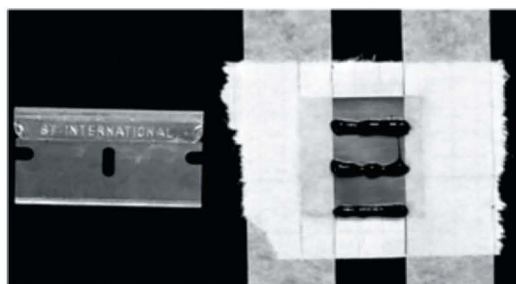


Figura 1. Navaja de un solo filo y placa de cobre sujetada para extender película de grafito.

Las dimensiones de la película fueron 15 por 25 milímetros. El aspecto de la película sobre la placa conductora puede observarse en la figura 2.

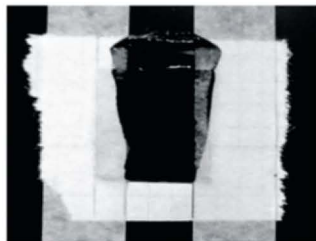


Figura 2. Película de grafito fresca extendida sobre superficie conductora.

Se prepararon dos tratamientos sobre cobre: uno con secado a temperatura de la atmósfera, el otro con secado sobre parrilla de calentamiento a 80 grados durante 15 minutos.

2.1.1. Conductancia de película de grafito, como función de tiempo de calentamiento a temperatura constante

La tinta conductora no permite el paso de corriente mientras se encuentra fresca; se consideró que la película de grafito debía presentar una mayor conductancia conforme aumentaba el tiempo de calentamiento (temperatura constante) hasta un valor máximo, en el cual se alcanzara la concentración de equilibrio de dicho disolvente entre el sólido y la atmósfera para esa temperatura. Se eligió un vidrio conductor como soporte para realizar la prueba y fue preparado un sistema con un baño de sal, una parrilla y una charola de papel de aluminio comercial como se muestra en la figura 3. Un termómetro de inmersión parcial (con 1.5% de incertidumbre) se utilizó para medir la temperatura del baño de sal, mientras un termómetro de inmersión total (con misma incertidumbre) se usó para medir la temperatura atmosférica durante el experimento. La presión promedio de la atmósfera en la ciudad de México es de 585 mm de Hg según la UNAM [20] mientras la temperatura de la atmósfera permaneció en 21° C. Se alcanzó el estado estacionario en el sistema de calentamiento a 147° C, que se verificó por la permanencia de dicha temperatura durante 20 min sin fluctuaciones. La película de grafito fue preparada inmediatamente sobre el vidrio y se colocó el cuadro sobre la charola de aluminio. Previamente se acomodaron las puntas del ohm-metro a una distancia de 23 mm sobre el sistema, de forma que sólo tuvieran que bajarse manualmente en cuanto estuviera colocada la película sobre la charola. Se midió la resistencia eléctrica entre los extremos del vidrio conductor con dos puntas del ohm-metro “Master electrónicos” incorporado al multímetro comercial M9501 (incertidumbre +/- 5%). La variable de entrada al sistema fue el tiempo de calentamiento [minutos] y las variables de salida fueron la resistencia eléctrica [ohms] y la conductancia eléctrica [Siemens]. La constante fundamental en el proceso fue la temperatura [°Celsius]; la presión atmosférica se considera sin importancia para el experimento.



Figura 3. Montaje del sistema para evaluar conductancia de película de grafito sobre vidrio conductor en función del tiempo de calentamiento a temperatura constante

Se calculó la conductancia eléctrica de la media de los datos de resistencia eléctrica, con base en la siguiente ecuación (llamada también conductividad eléctrica):

$$G = G(R) = \frac{1}{R} \quad (1)$$

Donde respectivamente, “G” es la conductancia eléctrica y “R” la resistencia eléctrica.

La incertidumbre propagada desde la resistencia hasta la conductancia se calculó con base en la ecuación (2-1) de Baird [21] adaptada a la función de la conductancia:

$$\delta G = \frac{dG(R)}{dR} \delta R \quad (2)$$

Donde δG es la diferencia finita en la conductancia, δR es la diferencia finita en la resistencia y también:

$$\frac{dG(R)}{dR} = \frac{-1}{R^2}$$

Y entonces la incertidumbre absoluta es:

$$\delta G = \frac{-1}{R^2} \delta R \quad (3)$$

Mientras la incertidumbre relativa resulta:

$$\frac{\delta G}{G} = \frac{-\delta R}{R} \quad (4)$$

2.1.2. Comparaciones de conductancia eléctrica para película conductora

2.1.2.1. Conductancia de vidrio conductor

Se estudió la conductancia eléctrica entre dos puntos de un vidrio conductor recubierto con ITO, midiendo resistencia eléctrica con el mismo equipo que la sección anterior. Se preparó una cuadrícula de pruebas para electrodos, dibujando un cuadro según se observa en la figura 4 sobre una hoja de papel bond proveniente de un cuaderno de cuadro chico (5x5 mm). Las mediciones se realizaron colocando primero el vidrio sobre la cuadrícula de pruebas y realizando las lecturas sucesivamente sin despegar una punta del instrumento. La distancia entre las puntas fue de 23 +/- 1 mm. Se calculó la conductancia eléctrica y su incertidumbre con base en lo dicho en la sección 2.1.2

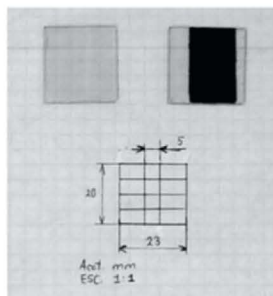


Figura 4. Arriba.- Vidrios conductores ITO, 25 mm² (sin recubrimiento de grafito y con recubrimiento de grafito). Abajo.- Cuadrícula de pruebas para conductancia.

2.1.2.2. Conductancia de película de grafito

Se midió a igual distancia que la conductancia para el vidrio conductor, cuidando sólo despegar una punta del mismo instrumento para medir resistencia eléctrica. Se calculó la conductancia eléctrica y su incertidumbre con base en lo dicho en la sección 2.1.2 (ver supra).

2.1.3. Comparaciones de conductancia eléctrica entre soporte y película de grafito

Se utilizó un vidrio recubierto con grafito, una placa de cobre recubierta sin secado en parrilla y una placa de cobre con secado en parrilla según lo enunciado en la sección respectiva. Se midió la conductancia a través de una distancia de 15 +/- mm en el soporte conductor y la película de grafito. Las puntas del ohm-metro se colocaron entre los puntos "A" y "B" que se aprecian en la figura 5.

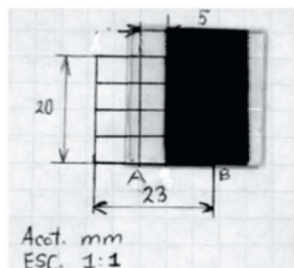


Figura 5. Vidrio conductor ITO recubierto con película de grafito. Montaje para medir conductancia entre los puntos A y B, sobre el vidrio y sobre el grafito, respectivamente.

La primera punta se colocó sobre el soporte conductor y la segunda punta sobre la película de grafito. Para realizar las mediciones sucesivas, sólo se movió de su sitio la punta correspondiente al soporte, para abrir y cerrar el circuito entre cada medición. El material se sujetó por la parte superior con un trozo de papel pegado a la superficie con cinta adhesiva, para evitar daños a la película de grafito.

2.1.4. Imágenes de microscopía óptica

Se realizó la observación de los tres tipos de película de grafito. Se utilizó un microscopio óptico Olympus BX51 con cámara fotográfica acoplada. Se reportan las micrografías a 10X. El máximo valor del microscopio (100X) no se utilizó porque todas las superficies presentaron una rugosidad considerable que impidió

obtener imágenes nítidas a partir de 50X en adelante.

2.2. Dióxido de titanio

Se utilizaron polvos de dióxido de titanio y dióxido de titanio P25 durante todas las pruebas. Las fases cristalinas se identificaron con difracción de rayos X (40 kV, 15 mA, goniómetro MiniFlex, modo continuo de lectura, 5 grados por minuto).

Se realizaron mezclas con catorce disolventes disponibles en laboratorios, de los tres tipos que existen según la polaridad molecular. Se buscó identificar suspensiones, dispersiones y disoluciones a partir de la mezcla con ambos tipos de polvo por separado en los líquidos. Se prefirieron disolventes polares para la prueba. Las mezclas se prepararon todas a la vez, con una concentración 20 mM y en 2 mL de disolvente. Se agitó cada tubo en el equipo vortex del laboratorio. La agitación asegura la formación de dispersiones. Todos los tubos se agitaron en el mismo intervalo de tiempo (20 s). Catorce días después de la preparación de las mezclas se observaron sus propiedades para descartar suspensiones demasiado gruesas, evidenciadas por la precipitación total de soluto; dichas mezclas no son de interés debido a la fácil destrucción de las mismas. Los disolventes utilizados fueron los siguientes:

Tabla 1. Disolventes utilizados.

Categoría	Nombre
No Polar	Hexano
	Éter etílico
Polar aprótico	Acetato de etilo
	Acetona
	1,4-dioxano
	Acetonitrilo
	Dimetilformamida
Polar prótico	Ácido acético.
	n-butanol
	2-propanol
	Metanol
	Etanol
	Agua desionizada
	n-propanol

Se realizó la caracterización de tamaño de partícula para tres mezclas 20 mM de dióxido de titanio P25 con un equipo CILAS 1090, intervalo de detección 0.04 a 500.00 micrómetros. En las tres pruebas se utilizaron los tres mejores disolventes: dimetilformamida, n-propanol y 2-propanol. Se obtuvieron imágenes por microscopía óptica a 40X con el microscopio acoplado al equipo referido. Se usó ultrasonido treinta segundos antes de realizar la medición y durante la lectura óptica. Se obtuvieron las distribuciones de frecuencia para tamaños de partícula.

3. Resultados y Discusión

3.1. Estudio de contra-electrodo

Para la prueba de conductancia de película de grafito en función del tiempo de calentamiento a temperatura constante, se obtuvo la figura 6, cuyos datos proceden de la tabla 2; la conductancia de la película de grafito tiende hacia un valor máximo como se había previsto. El sistema sigue presumiblemente un modelo en saturación y alcanza estado de equilibrio conforme pasa el tiempo; en dicho

estado la conductancia es máxima y la existencia del disolvente es probablemente mínima.

Tabla 2. Datos experimentales de resistencia eléctrica y valores calculados de conductancia.

i	R [Ω]	δR [Ω]	G[S]	δG [S]	($\delta G/G$) %
1	44.5	2.23	0.0225	0.0011	1.01
2	45.8	2.29	0.0218	0.0011	0.95
3	48.3	2.42	0.0207	0.0010	0.86
4	44.8	2.24	0.0223	0.0011	1.00
5	50.0	2.50	0.0200	0.0010	0.80
6	54.2	2.71	0.0185	0.0009	0.68
7	47.4	2.37	0.0211	0.0011	0.89
8	45.9	2.30	0.0218	0.0011	0.95
9	49.6	2.48	0.0202	0.0010	0.81
10	50.0	2.50	0.0200	0.0010	0.80
11	52.4	2.62	0.0191	0.0010	0.73
12	47.0	2.35	0.0213	0.0011	0.91
13	48.6	2.43	0.0206	0.0010	0.85
14	43.3	2.17	0.0231	0.0012	1.07
15	46.5	2.33	0.0215	0.0011	0.92
16	47.0	2.35	0.0213	0.0011	0.91
17	47.4	2.37	0.0211	0.0011	0.89
18	46.1	2.31	0.0217	0.0011	0.94
19	47.0	2.35	0.0213	0.0011	0.91
20	49.0	2.45	0.0204	0.0010	0.83
Promedio de ($\delta G/G$) %					0.88

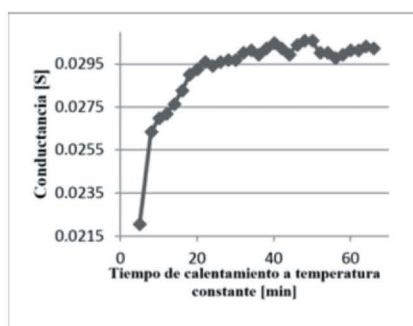


Figura 6. Conductancia en función del tiempo de calentamiento.

La temperatura promedio fue 147° C con una desviación estándar de 0.73°; el intervalo que resulta de tal información muestra que el experimento se realizó a temperatura constante, dentro de un margen tolerable; la pequeña variación no alteró resultados significativamente. El valor negativo de la incertidumbre que las ecuaciones 3 y 4 reportan se considera nulo para el cálculo debido a que las diferencias finitas obtenidas son en sí mismas valores que expresan una vecindad alrededor de la conductancia media. Cada dato experimental tiene un valor asociado de incertidumbre para la conductancia calculada. La incertidumbre relativa porcentual indica de una manera sencilla la proporción de la conductancia que se considera dudosa para cada valor calculado de dicha función. Se observa que los valores de incertidumbre absoluta para la conductancia tienen moda en 0.0015 Siemens. Donde la incertidumbre absoluta es constante, la única variación en la incertidumbre relativa es debido al valor original de la resistencia eléctrica según la ecuación 4.

3.1.1. Comparaciones de conductancia eléctrica para película conductora

Los datos de la prueba de conductancia para el vidrio ITO se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3. Conductancia entre dos puntos de vidrio ITO.

i	t	T [°C]	R [Ω]	δR [Ω]	G[S]	δG [S]	($\delta G/G$) %
1	5	146	45.4	2.27	0.0220	0.0011	0.97
2	8	146	38.0	1.90	0.0263	0.0013	1.39
3	10	146	37.1	1.86	0.0270	0.0013	1.45
4	12	146	36.8	1.84	0.0272	0.0014	1.48
5	14	146	36.2	1.81	0.0276	0.0014	1.53
6	16	147	35.4	1.77	0.0282	0.0014	1.60
7	18	147	34.5	1.73	0.0290	0.0014	1.68
8	20	146	34.2	1.71	0.0292	0.0015	1.71
9	22	146	33.8	1.69	0.0296	0.0015	1.75
10	24	146	34.0	1.70	0.0294	0.0015	1.73
11	26	147	33.8	1.69	0.0296	0.0015	1.75
12	28	147	33.7	1.69	0.0297	0.0015	1.76
13	30	147	33.7	1.69	0.0297	0.0015	1.76
14	32	147	33.3	1.67	0.0300	0.0015	1.80
15	34	147	33.2	1.66	0.0301	0.0015	1.81
16	36	147	33.4	1.67	0.0299	0.0015	1.79
17	38	147	33.1	1.66	0.0302	0.0015	1.83
18	40	147	32.8	1.64	0.0305	0.0015	1.86
19	42	147	33.1	1.66	0.0302	0.0015	1.83
20	44	147	33.4	1.67	0.0299	0.0015	1.79
21	46	147	32.9	1.65	0.0304	0.0015	1.85
22	48	148	32.7	1.64	0.0306	0.0015	1.87
23	50	148	32.7	1.64	0.0306	0.0015	1.87
24	52	148	33.3	1.67	0.0300	0.0015	1.80
25	54	147	33.3	1.67	0.0300	0.0015	1.80
26	56	147	33.6	1.68	0.0298	0.0015	1.77
27	58	148	33.4	1.67	0.0299	0.0015	1.79
28	60	148	33.2	1.66	0.0301	0.0015	1.81
29	62	148	33.2	1.66	0.0301	0.0015	1.81
30	64	148	33.0	1.65	0.0303	0.0015	1.84
31	66	148	33.1	1.66	0.0302	0.0015	1.83
Promedio de ($\delta G/G$) %							1.72

En la tabla 4 se presentan algunos estimadores estadísticos de la prueba referida, así como el valor de la incertidumbre absoluta promedio. El coeficiente de variación indica un experimento satisfactorio.

Tabla 4. Estimadores estadísticos para conductancia entre dos puntos de vidrio ITO.

Conduc. Prom. [S]	Desv. Est. Conduc. [S]	Incert. Abs. Prom. [S]	Coef. de var. %
0.0210	0.0011	0.0011	5.36

En la tabla 5 se encuentran los datos de la prueba de conductancia para la película de grafito. Se observa que la película presentó mejor conductancia que el vidrio ITO utilizado dado que la conductancia promedio es mayor para el grafito (tabla 6). También es notable que el coeficiente de variación para la prueba con grafito fue menor que para la prueba del ITO. Cada valor individual de conductancia en la prueba para grafito tiene asociado un mayor valor en la incertidumbre relativa porcentual

promedio. El valor de la incertidumbre del experimento no anula el valor de la conductancia promedio para el grafito.

Tabla 5. Conductancia entre dos puntos de película de grafito

i	R [Ω]	δR [Ω]	G[S]	δG [S]	($\delta G/G$) %
1	40.3	2.02	0.0248	0.0012	1.23
2	39.6	1.98	0.0253	0.0013	1.28
3	38.0	1.90	0.0263	0.0013	1.39
4	38.1	1.91	0.0262	0.0013	1.38
5	42.9	2.15	0.0233	0.0012	1.09
6	42.2	2.11	0.0237	0.0012	1.12
7	42.1	2.11	0.0238	0.0012	1.13
8	41.8	2.09	0.0239	0.0012	1.14
9	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
10	41.8	2.09	0.0239	0.0012	1.14
11	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
12	41.8	2.09	0.0239	0.0012	1.14
13	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
14	41.8	2.09	0.0239	0.0012	1.14
15	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
16	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
17	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
18	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
19	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
20	41.7	2.09	0.0240	0.0012	1.15
Promedio de ($\delta G/G$) %					1.18

Tabla 6. Estimadores estadísticos para conductancia entre dos puntos para película de grafito.

Conduc. Prom. [S]	Desv. Est. Conduc. [S]	Incert. Abs. Prom. [S]	Coef. de var. %
0.0242	0.0008	0.0012	3.29

3.1.2. Comparaciones de conductancia eléctrica entre soporte y película de grafito

Como puede observarse en la tabla 7, que reporta datos experimentales y calculados, cada valor individual tiene asociado el valor más pequeño de todos los reportados, para el promedio de la incertidumbre relativa porcentual. En la tabla 8 puede observarse el coeficiente de variación más pequeño de todos los reportados en el presente trabajo, lo que significa que la prueba de conductancia entre el vidrio ITO y la película de grafito tiene asociado el valor más confiable de todos los reportados aquí.

Tabla 7. Conductancia entre vidrio ITO y película de grafito.

i	R [Ω]	δR [Ω]	G[S]	δG [S]	($\delta G/G$) %
1	73.4	3.67	0.0136	0.0007	0.37
2	71.4	3.57	0.0140	0.0007	0.39
3	70.6	3.53	0.0142	0.0007	0.40
4	69.0	3.45	0.0145	0.0007	0.42
5	74.5	3.73	0.0134	0.0007	0.36
6	67.8	3.39	0.0147	0.0007	0.44
7	68.2	3.41	0.0147	0.0007	0.43
8	66.2	3.31	0.0151	0.0008	0.46
9	68.7	3.44	0.0146	0.0007	0.42
10	71.4	3.57	0.0140	0.0007	0.39
Promedio de ($\delta G/G$) %					0.41

Tabla 8. Estimadores estadísticos para conductancia entre vidrio ITO y película de grafito.

Conduc. Prom. [S]	Desv. Est. Conduc. [S]	Incert. Abs. Prom. [S]	Coef. de var. %
0.0143	0.0005	0.0007	3.69

En las tablas 9 y 10 pueden observarse los datos correspondientes al tratamiento sin calentamiento, sobre la placa de cobre.

Tabla 9. Conductancia entre lámina de cobre y película de grafito sin calentamiento.

i	R [Ω]	δR [Ω]	G[S]	δG [S]	($\delta G/G$) %
1	24.5	1.23	0.0408	0.0020	3.33
2	24.3	1.22	0.0412	0.0021	3.39
3	23.1	1.16	0.0433	0.0022	3.75
4	20.9	1.05	0.0478	0.0024	4.58
5	25.3	1.27	0.0395	0.0020	3.12
6	24.5	1.23	0.0408	0.0020	3.33
7	22.2	1.11	0.0450	0.0023	4.06
8	22.8	1.14	0.0439	0.0022	3.85
9	20.9	1.05	0.0478	0.0024	4.58
10	24.5	1.23	0.0408	0.0020	3.33
Promedio de ($\delta G/G$) %					3.73

Tabla 10. Estimadores estadísticos para conductancia entre lámina de cobre y película de grafito sin calentamiento.

Conduc. Prom. [S]	Desv. Est. Conduc. [S]	Incert. Abs. Prom. [S]	Coef. de var. %
0.0431	0.0030	0.0022	6.99

En las tablas 11 y 12 pueden observarse los datos experimentales y valores calculados para el tratamiento con calentamiento en parrilla, 15 minutos a 80° C.

Tabla 11. Conductancia entre lámina de cobre y película de grafito con calentamiento.

i	R [Ω]	δR [Ω]	G[S]	δG [S]	($\delta G/G$) %
1	11.7	0.59	0.0855	0.0043	14.61
2	9.9	0.50	0.1010	0.0051	20.41
3	11.8	0.59	0.0847	0.0042	14.36
4	8.4	0.42	0.1190	0.0060	28.34
5	12.0	0.60	0.0833	0.0042	13.89
6	9.2	0.46	0.1087	0.0054	23.63
7	9.5	0.48	0.1053	0.0053	22.16
8	9.4	0.47	0.1064	0.0053	22.63
9	11.3	0.57	0.0885	0.0044	15.66
10	10.9	0.55	0.0917	0.0046	16.83
Promedio de ($\delta G/G$) %					19.25

Tabla 12. Estimadores estadísticos para conductancia entre lámina de cobre y película de grafito con calentamiento.

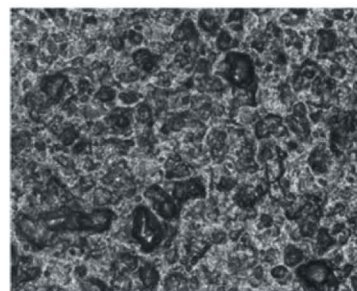
Conduc. Prom. [S]	Desv. Est. Conduc. [S]	Incert. Abs. Prom. [S]	Coef. de var. %
0.0974	0.0123	0.0049	12.63

La conductancia promedio del experimento para la película de grafito sobre cobre que fue sometido a calentamiento, fue significativamente mayor que las otras experiencias: más de seis veces para la prueba con ITO, y más de dos veces para la prueba con cobre sin calentamiento. En consecuencia, el calentamiento por quince minutos mejora la conductancia significativamente. El valor de la incertidumbre asociado a la prueba con calentamiento, no anula el valor promedio obtenido del experimento que caracteriza a todo el conjunto de datos; el promedio de la incertidumbre relativa porcentual fue el mayor de todos los reportados, al igual que el coeficiente de variación para los datos del experimento. Dicha variación se debe a los errores aleatorios que hubieren ocurrido en la experiencia.

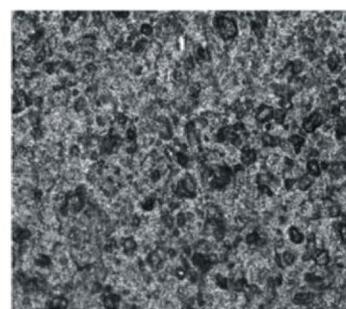
Pese a las fuentes de error y pese a la incertidumbre asociada con el instrumento de medición, la conductancia de la película de grafito sobre cobre que fue sometida a calentamiento es sustancialmente mayor.

3.1.3. Imágenes de microscopía óptica

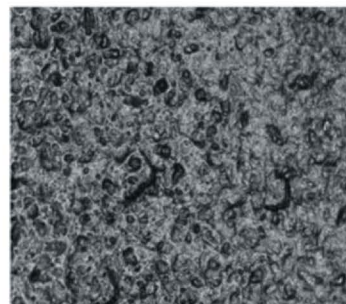
Se obtuvieron las figuras 7, 8 y 9 por microscopía óptica 10X. Se puede observar que la película de grafito sobre vidrio ITO cuenta con los elementos más gruesos. (Figura 7)

**Figura 7.** Microscopía óptica. 10X, película de grafito sobre vidrio ITO.

En la figura 8 puede observarse la película de grafito sobre cobre y sin calentamiento.

**Figura 8.** Microscopía óptica. 10X, película de grafito sobre cobre. Sin calentamiento.

En la película calentada sobre cobre (Figura 9), los elementos le confieren rugosidad a la superficie, pero con características más finas en la topografía, comparada con la película sobre cobre que no fue calentada (Figura 8).

**Figura 9.** Microscopía óptica. 10X, película de grafito sobre cobre. Con calentamiento.

El factor calentamiento sobre la película de grafito le confirió una rugosidad más fina. Dicho comportamiento sucedió probablemente por la difusión de burbujas de gas del disolvente a través de la matriz sólida. Un efecto directo de un perfil más fino en la rugosidad es el aumento de la superficie específica, que es de interés para el contra-electrodo de una CSSC en tanto que permite incrementar la superficie de contacto con el electrolito y favorecer un mayor número de reacciones químicas en la interfase. De manera general se observa para el contra-electrodo, que una película de grafito sobre una placa de cobre presenta

mejor conductancia eléctrica que un vidrio conductor ITO y en consecuencia, menores pérdidas de energía por resistencia eléctrica. Si la película es calentada por lo menos durante 15 minutos a 80° C puede obtenerse una mejor conductancia en la película y una topografía más fina, que si no es realizado tal procedimiento.

3.2. Dióxido de Titanio

El primer tipo, dióxido de titanio simple, mostró una composición cristalina de 96% de anatasa y 4% rutilo; el segundo tipo, dióxido de titanio P25 Degussa, con 86% anatasa y 14% rutilo. Luego de catorce días en reposo, se encontraron dispersiones ligeras sólo en los disolventes dimetilformamida, 2-propanol y n-propanol, exclusivamente para el dióxido de titanio P25. Los demás disolventes presentaron completamente precipitada la fase dispersa inicial. Con dimetilformamida se presentó un diámetro medio de 5.08 micrómetros y una distribución bimodal; las cimas se observan en las cercanías de 3 micrómetros y 10 micrómetros. En la figura 10 puede observarse la distribución referida.

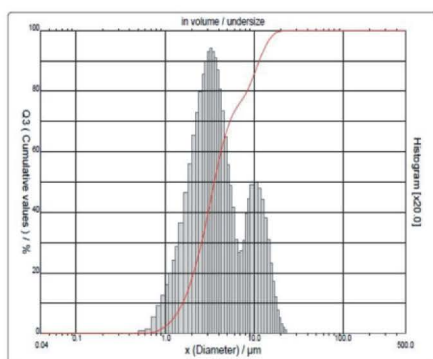


Figura 10. Distribución de frecuencia para tamaño de partícula de dióxido de titanio P25 disperso en dimetilformamida.

En la figura 11 puede observarse una microfotografía de la dispersión en cuestión. Se observan partículas probablemente esferoides.

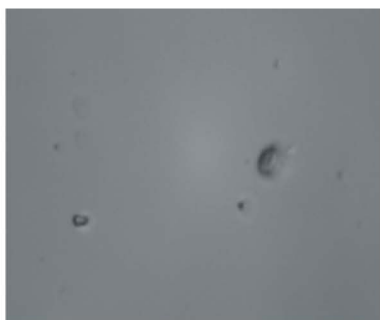


Figura 11. Microscopía óptica. 40X, partículas de dispersión 20 mM: dióxido de titanio P25 en dimetilformamida.

Con n-propanol se presentó un diámetro medio de 4.20

micrómetros y una distribución cuasi-bimodal con cimas en las cercanías de 3 micrómetros y 10 micrómetros. En la figura 12 puede observarse la distribución referida.

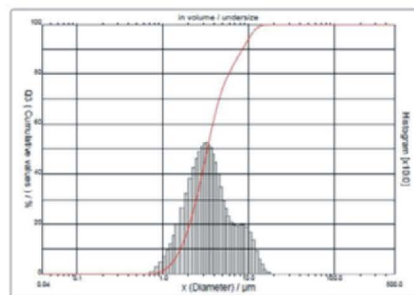


Figura 12. Distribución de frecuencia para tamaño de partícula de dióxido de titanio P25 disperso en n-propanol.

Con 2-propanol se presentó un diámetro medio de 4.24 micrómetros y una distribución bimodal con cima en las cercanías de 3 micrómetros y 10 micrómetros. En la figura 13 puede observarse la distribución descrita.

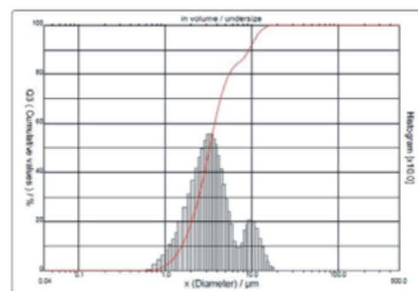


Figura 13. Distribución de frecuencia para tamaño de partícula de dióxido de titanio P25 disperso en 2-propanol.

Los resultados de este trabajo muestran que el dióxido de titanio P25 se dispersa de manera ligera en dimetilformamida, n-propanol y 2-propanol, lo que restringe posibilidades para deposición de dióxido de titanio en superficies conductoras en la manufactura de CSSC. Sin embargo el estudio muestra una forma para manejar dispersiones ligeras de dióxido de titanio P25 en mezcla líquida.

4. Conclusiones

Una película de grafito puede utilizarse para conducir la electricidad en el contra-electrodo de una CSSC con mejores resultados que un vidrio conductor porque ofrece menor resistencia eléctrica. El calentamiento de la película una vez que está es preparada, mejora la conductancia por probable evaporación del disolvente. El contra-electrodo propuesto es de un material más económico y accesible que los comúnmente utilizados.

El dióxido de titanio P25 se dispersa ligeramente en dimetilformamida, n-propanol y 2-propanol. Las dispersiones resisten sin destruirse por lo menos 14 días. El tamaño de las partículas dispersadas restringe la utilización de dichos disolventes para deposiciones nanométricas del referido semiconductor de CSSC, pero

favorece en general el manejo del referido compuesto como mezcla líquida. El trabajo de posteriores experimentos debe permitir encontrar una forma de dispersar el óxido a nivel nanométrico.

5. Agradecimientos

Los resultados de este trabajo pudieron obtenerse gracias al apoyo del proyecto SIP20131864-IPN, al patrocinio de la empresa INSELEC de México S.A. de C.V. y al apoyo experimental del CNMN-IPN y del Dr. Gustavo Fidel Gutiérrez López del departamento de IBQ-IPN.

6. Referencias

1. O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 734-740
2. Viera da Rosa, A.; *Fundamentals of Renewable Energy Resources*, 2008, Elsevier: USA. pp. 675-680
3. Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1727-1729
4. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Petterson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595-6663
5. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49-68
6. Gordon, R. G. *Mat. Res. Soc., MRS Bulletin*, **2000**, August, 52-57
7. Tung, V. C.; Chen, L.; Allen, M. J.; Wassei, J. K.; Nelson, K.; Kaner, R. B.; Yang, Y. *Nano Lett.* **2009**, 9 (5), 1949-1955.
8. Zhang, D.; Yoshida T.; Oekermann, T.; Furuta, K.; Minoura, H. *Adv. Func. Mat.* **2006**, 16, 1228-1234
9. Ahmad Z., S.; Norani M., M. *AIP Conf. Proc.*, **2012**, 1482, 284-289
10. Cherepy, N. J.; Smestad, G. P.; Grätzel, M.; Zhang, J. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9342-9351
11. Smestad, G. P.; Grätzel, M. *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75(6), 752-756.
12. Quiñones S., C. *A. Rev. Elem.*, **2012**, 2(1), 170-180.
13. Carbó V., P. C.; Rocha R., E. *Inv. y Cien. UAA*, **2012**, 56, 3-10.
14. Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891-2959
15. Peterson M. W.; Nenadovic, M. T.; Rajh, T.; Herak, R.; Micic, I.; Goral, J. P.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1400.
16. Arabatzis, I.M.; Antonaraki, S.; Stergiopoulos, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E.; Bernard, M.C.; Falaras, P. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2002**, 149, 237-245.
17. Arabatzis, I. M.; Stergiopoulos, T.; Bernard, M. C.; Labou, D.; Neophytides, S. G.; Falaras P. *Appl. Cat. B: Environ.*, **2003**, 42, 187-201
18. Ruani, G.; Ancora, C.; Corticelli, F.; Dionigi, C.; Rossi, C. *Solar Energy Mat. & Sol. Cells*, **2008**, 92, 537-542
19. Kontos, A. I.; Kontos, A. G.; Tsoukleris, D. S.; Bernard, M. C.; Spyrellis, N.; Falaras, P. *J. Mat. Proc. Tech.* **2008**, 196, 243-248.
20. UNAM- Coordinación de actualización docente. http://www.cneq.unam.mx/cursos_diplomados/diplomados/medio_superior/ens_3/portafolios/quimica/equip_o3/presionatmosferica.htm, (Accesado el 20 de agosto 2013).
21. Baird, D. C., *Experimentación: Una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos*, Pearson Education: México, 1991, pág 15.