



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

T E S I S

**“DOPAJE DE PEROVSKITA HÍBRIDA 3D MAPI
MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS Y SU IMPLEMENTACIÓN
EN CELDAS SOLARES”**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
BEATRIZ LAGUNAS SIMÓN

DIRECTOR INTERNO:
DRA. ROSA ANGELES VÁZQUEZ GARCÍA (AACTYM-UAEH)

DIRECTORES EXTERNOS:
**DR. ARIÁN ESPINOSA ROA (CIQA-MONTERREY)
DR. EDGAR GONZÁLEZ JUÁREZ (FCQ-UANL)**



Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de octubre de 2020

Número de control: ICBI-D/2339/2020
Asunto: Autorización de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Beatriz Lagunas Simón**, quien presenta el trabajo de: **“Dopaje de perovskita híbrida 3D MAPI mediante líquidos iónicos y su implementación en celdas solares”**, después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: M. en C. José Rogelio Efraín Escorcía

PRIMER VOCAL: Dra. Rosa Angeles Vázquez García

SEGUNDO VOCAL: Dr. Arián Espinosa Roa

SECRETARIO: Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

PRIMER SUPLENTE: M. en C. Oscar Javier Hernández Ortíz

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



0AAS/IVL



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2270,2280
Fax 2109
aactym_icbi@uah.edu.mx

www.uah.edu.mx

Agradecimientos

A mi mamá y papá por sus consejos, conocimientos, opiniones, soporte moral, paciencia, amistad, experiencias y cariño incondicional a lo largo de mi vida, por su sacrificio, esfuerzo y apoyo para llevar a cabo la culminación de este trabajo y etapa de mi vida.

A mi abuela, mis primas, mis tías y tíos por su constante motivación para lograr mis metas y nunca dejarme vencer por los obstáculos.

En especial a la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García por su apoyo, tiempo, motivación, amistad, conocimientos compartidos, la oportunidad de tenerla como asesora en mi trabajo de tesis y sobre todo por tenerla como tutora a lo largo de toda mi carrera.

Al Dr. Arián Espinosa Roa por la oportunidad proporcionada, por el apoyo, la experiencia y los amplios conocimientos compartidos, así mismo por su valiosa amistad y la de su familia, por la gran hospitalidad y calidad humana, también por permitirme compartir tiempo con ellos.

Al Dr. Edgar González Juárez por los conocimientos y experiencia compartida, por el apoyo brindado, por su amistad, paciencia, tiempo y gran disponibilidad.

A Oscar Javier Hernández Ortiz por la indudable ayuda y apoyo incondicional en mi preparación, por la inmensa cantidad de conocimientos compartidos, paciencia y amistad mostradas.

A Miguel Angel Amado Briseño y Alma Victoria Sánchez Mendoza por el apoyo, confianza, comprensión, paciencia y amistad brindados.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) y los catedráticos de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales por haber contribuido a mi formación profesional. Igualmente, a mis amigos, compañeros de grupo e increíbles personas que llegue a conocer dentro de la institución.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA), Unidad Monterrey, al Mtro. Jesús Olivo (responsable de CIQA, Unidad Monterrey) y a la Dra. Mayeli por la oportunidad, apoyo, conocimientos y amistad brindados. Al proyecto SEP/CONACYT Ciencia Básica 2017-2018/A1-S-13267, titulado “Síntesis y estabilización mediante polimerización post sintética de nuevas Perovskitas Híbridas 2D con potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos” en la parte de diseño y síntesis de aditivos orgánicos.

Al Dr. Eduardo Sánchez Cervantes por facilitarnos el acceso al Laboratorio de Materiales II Conversión y Almacenamiento de Energía de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

A mis padres

Resumen

En los últimos años las celdas solares híbridas basadas en perovskita (MAPI) han sido estudiadas por su capacidad para la fotogeneración de especies con carga para llevar a cabo el efecto fotovoltaico. Sin embargo, a pesar de que la eficiencia de conversión de energía ha evolucionado exponencialmente alcanzando valores superiores al 25 %, muchos factores afectan el rendimiento de los dispositivos, como la cristalización de la película de perovskita, su homogenización, espesor adecuado pero sobre todo su estabilidad a la humedad ha imposibilitado su comercialización. Como consecuencia los líquidos iónicos representan una alternativa para mejorar la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos mediante su incorporación en la capa activa de la celda con el objetivo de disminuir los defectos de superficie de las películas para mejorar el rendimiento fotovoltaico y la estabilidad de los dispositivos.

En el presente trabajo de investigación se reporta el estudio sobre el rendimiento de celdas solares tipo perovskita 3D (MAPI) con la implementación de dos nuevos líquidos iónicos metilimidazol/3-bromo-1-fenil-1-propeno (LI-1) y N-[(3-Dimetilamino) propil] metacrilamida (LI-2). En la primera etapa, se sintetizaron perovskitas 2D con ambos líquidos iónicos con la finalidad de incorporarlos en la capa activa de la celda. Ambas perovskitas presentaron una fase tetragonal. En la segunda etapa se realizó la caracterización estructural de las perovskitas 2D y de las películas de MAPI con la incorporación de cada uno de los líquidos. La tercera etapa se llevó a cabo en el Laboratorio de Materiales II de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), donde se fabricaron celdas solares de perovskita con la siguiente configuración: FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPI-LI-1/Spiro-OMeTAD/Ag y FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPI-LI-2/Spiro-OMeTAD/Ag. Las eficiencias de conversión eléctrica para LI-1 y LI-2 fueron del 2.75% y 12.1%, respectivamente. La mayor eficiencia fue para el dispositivo con LI-2, obteniendo FF: 56.7 %, V_{OC}: 921.7 mV, J_{SC}: 23.13 mA/cm².

Abstract

In recent years, perovskite-based hybrid solar cells (MAPI) have been studied for their ability to photogenerate charged species for the photovoltaic effect. However, despite the fact that the energy conversion efficiency has evolved exponentially reaching values higher than 25%, many factors affect the performance of the devices, such as the crystallization of the perovskite film, its homogenization, adequate thickness but above all its stability to humidity has made its commercialization impossible. As a consequence, ionic liquids represent an alternative for improving the stability of photovoltaic devices by incorporating them into the active layer of the cell with the aim of reducing the surface defects of the films in order to improve the photovoltaic performance and the stability of the devices.

In this research work, the study on the performance of 3D perovskite type solar cells (MAPI) with the implementation of two new ionic liquids methylimidazole/3-bromo-1-phenyl-1-propene (LI-1) and N-[(3-Dimethylamino) propyl] methacrylamide (LI-2) is reported. In the first stage, within the Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Monterrey unit, 2D perovskites were synthesized with both ionic liquids in order to incorporate them into the active layer of the cell. Both perovskites presented a tetragonal phase. In the second stage, the structural characterization of the 2D perovskites and the MAPI films was carried out with the incorporation of each liquid.

The third stage was carried out at the Materials Laboratory II of the Universidad Autónoma de Nuevo Leon (UANL), where perovskite solar cells were manufactured with the following configuration: FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPI-LI-1/Spiro-OMeTAD/Ag and FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPI-LI-2/Spiro-OMeTAD/Ag. The electrical conversion efficiencies for LI-1 and LI-2 were 2.75% and 12.1%, respectively. The highest efficiency was for the device with LI-2, obtaining FF: 56.7 %, V_{OC}: 921.7 mV, J_{SC}: 23.13 mA/cm₂.

Índice general

Índice de figuras.....	i
Índice de tablas.....	iv
Abreviaturas y símbolos.....	v
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introducción.....	1
1.1. Objetivo general.....	4
1.2. Objetivos Específicos.....	4
1.3. Pregunta de investigación.....	4
CAPÍTULO 2.....	5
2. Marco teórico.....	5
2.1. Celdas solares.....	5
2.1.1. Tipos de celdas solares.....	7
2.1.2. Clasificación de celdas solares por generación.....	10
2.1.3. Arquitectura de las celdas solares.....	11
2.1.4. Efecto fotoeléctrico y fotovoltaico.....	12
2.1.5. Eficiencia de celdas solares.....	14
2.2. Perovskita.....	18
2.2.1. Tipos de Perovskita.....	19
2.2.2. Celdas solar tipo perovskita.....	22
2.3. Líquido iónico.....	24
CAPÍTULO 3.....	28
3. Antecedentes.....	28
3.1. Cationes basados en imidazol.....	30

CAPÍTULO 4	34
4. Desarrollo experimental	34
4.1. Equipo de trabajo	34
4.1.1. Equipo de síntesis para perovskitas 2D	34
4.1.2. Equipo de síntesis para celda solar con perovskita 3D	34
4.1.3. Técnicas y equipo de caracterización	36
4.1.4. Equipo auxiliar	39
4.2. Reactivos, solventes y material.	39
4.3. Metodología de trabajo	41
4.3.1. Preparación de sustratos	42
4.3.2. Síntesis de perovskita 2D	43
4.3.3. Síntesis y deposición de perovskita 3D	44
CAPÍTULO 5	47
5. Resultados y discusiones	47
5.1. Caracterización estructural	47
5.2. Caracterización opto-electrónica	53
CONCLUSIONES	59
Trabajo a futuro.....	61
Bibliografía.....	62
Anexo A	70
Anexo B	71

Índice de figuras

Figura 1. Comparación de fuentes de energía y el consumo energético mundial, adaptado de [2] [3].....	2
Figura 2. Generación mundial de electricidad a partir de energía solar y eólica [4].	3
Figura 3. Historia de las celdas solares (Compilado de [10-14]).....	6
Figura 4. Representación de energías para una celda solar orgánica (Fuente: Creación propia).....	8
Figura 5. Generación de corriente en una celda solar orgánica (Fuente: Creación propia). .	8
Figura 6. Estructura de una celda solar inorgánica con unión n/p (Fuente: Creación propia).	9
Figura 7. Arquitectura general de una celda solar (Fuente: Creación propia).	11
Figura 8. Arquitectura de celdas solares (A) de bicapa, (B) heterounión en volumen, (C) sensibilizadas por colorante y (D) tándem (Fuente: Creación propia).	12
Figura 9. Representación del efecto fotoeléctrico (Fuente: Creación propia).....	13
Figura 10. Representación del efecto fotovoltaico (Fuente: Creación propia).....	14
Figura 11. Eficiencias más altas en investigación de tecnología fotovoltaica, adaptada de NREL [25].	15
Figura 12. Demostración del factor de relleno en la curva J-V (Fuente: Creación propia). .	17
Figura 13. Estructura tipo perovskita (Fuente: Creación propia).....	18
Figura 14. Estructuras (A) perovskita 0D, (B) perovskita 1D, (C) perovskita 2D, (D) perovskita doble y (E) perovskita 3D (Fuente: Creación propia).....	20
Figura 15. Estructura de una PSC (Fuente: Creación propia).	23
Figura 16. Representación de energías para una PSC (Fuente: Creación propia).....	23
Figura 17. Movimiento de electrones en una PSC (Fuente: Creación propia).	24
Figura 18. Estructura química de cationes empleados en líquidos iónicos (Fuente: Creación propia).....	24
Figura 19. Estructura química de aniones empleados en líquidos iónicos (Fuente: Creación propia).....	25
Figura 20. Línea del tiempo de líquidos iónicos (Compilado de [44], [45]).	26
Figura 21. Reacción de cuaternización de una amina terciaria con un derivado de alquilo (Fuente: Creación propia).	31

Figura 22. Parrillas de calentamiento y agitación: (A) Marca IKA, modelo C-Mag HS 7 y (B) Marca CIVEQ, modelo 78-1 (Fuente: Creación propia).	34
Figura 23. Caja de acero inoxidable con 3 guantes, marca LC Technology Solutions Inc., con bomba de vacío (Fuente: Creación propia).	35
Figura 24. Equipo dentro de la caja de guantes (A) Spin coater marca Ossila y (B) Parrilla de calentamiento y agitación marca Scilogex, modelo MS-H280-pro (Fuente: Creación propia).	35
Figura 25. (A) Caja de guantes con un sistema recubridor por evaporación térmica con vacío marca LC Technology Solutions Inc., y un controlador de depósito de película delgada marca INFICON, modelo SQC-310. (B) Vista inferior de la cámara para depósito de plata y (C) Rejilla para sustratos (Fuente: Creación propia).	36
Figura 26. Esquema de la Ley de Bragg (Fuente: Creación propia).	37
Figura 27. Difractómetro de rayos X, marca Bruker modelo D2 Phaser (Fuente: Creación propia).....	38
Figura 28. Estructura de celda solar sintetizada en el presente trabajo (Fuente: Creación propia).....	41
Figura 29. Especificaciones de los sustratos (A) Limpieza de sustratos, (B) Zona del electrodo de plata y (C) Cinta kapton (Fuente: Creación propia).	42
Figura 30. Deposición de una celda solar con estructura FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPI/Spiro-OMeTAD/Ag (Fuente: Creación propia).	43
Figura 31. Perovskitas: (A) 2D/LI-1 y (B) 2D/LI-2 (Fuente: Creación propia).	44
Figura 32. Formación química del LI-1 (Fuente: Creación propia).	45
Figura 33. Perovskita híbrida 3D/LI-1 (Fuente: Creación propia).	45
Figura 34. Estructura de (A) LI-2 y (B) perovskita híbrida 3D/LI-2 (Fuente: Creación propia).	46
Figura 35. Difractogramas de perovskita 2D con PbBr ₂ /LI-1 y PbBr ₂	47
Figura 36. Difractogramas de perovskitas 2D: monocristal de PbBr ₂ /LI-2, PbBr ₂ /LI-2 y PbBr ₂	49
Figura 37. Estructura del monocristal de PbBr ₂ /LI-2 (Obtenida del CIF por medio del programa VESTA) [67].	50
Figura 38. Mecanismo de reacción de ruptura de amidas en medio ácido (Fuente: Creación propia).....	50

Figura 39. Difractogramas de perovskita 2D con $\text{PbI}_2/\text{LI-2}$ y PbI_2	51
Figura 40. Difractogramas de perovskita 3D con $\text{MAPI}/\text{LI-2}$ y PbI_2	52
Figura 41. Celdas solares sintetizadas en el actual proyecto (Fuente: Creación propia). ...	53
Figura 42. Curva J-V de la celda solar de silicio.....	54
Figura 43. Curva J-V de las celdas solares estándar con MAPI	55
Figura 44. Curva J-V de las celdas solares con $\text{MAPI}/\text{LI-1}$	56
Figura 45. Curva J-V de las celdas solares con $\text{MAPI}/\text{LI-2}$	57
Figura 46. Curva J-V de las celdas solares con MAPI , $\text{MAPI}/\text{LI-1}$ y $\text{MAPI}/\text{LI-2}$	58

Índice de tablas

Tabla 1. Reactivos y solventes para una celda solar.....	40
Tabla 2. Picos característicos de perovskita 2D con $\text{PbBr}_2/\text{LI-1}$	48
Tabla 3. Picos característicos de perovskita 2D con $\text{PbBr}_2/\text{LI-2}$	48
Tabla 4. Picos característicos de perovskita 2D con $\text{PbI}_2/\text{LI-2}$	51
Tabla 5. Picos característicos de perovskita 3D con $\text{MAPI}/\text{LI-2}$	52
Tabla 6. Parámetros obtenidos de la celda solar de silicio.	54
Tabla 7. Parámetros obtenidos de las celdas solares estándar (MAPI).....	55
Tabla 8. Parámetros obtenidos de las celdas solares con $\text{MAPI}/\text{LI-1}$	56
Tabla 9. Parámetros obtenidos de las celdas solares con $\text{MAPI}/\text{LI-2}$	57
Tabla 10. Eficiencias más altas de celdas solares sintetizadas en el actual escrito.	58

Abreviaturas y símbolos

[C₂H₃CO₂]-: acetato, acetate

[C₂H₆SO₄]-: etilsulfato, ethylsulfate

[SCN]-: tiocianato, thiocyanate

μL: microlitros

Å: angstrom

Ag: plata, argentum

Au: oro, aurum

BASF: Fábrica badense de bicarbonato de sodio y anilina, Badische Anilin und Soda Fabrik

BASIL: Eliminación de ácido bifásico utilizando líquidos iónicos, biphasic acid scavenging utilising ionic liquids

BF₄⁻: tetrafluoroborato

BHJ: celda solar de heterounión en volumen, bulk heterjunction

Br: bromo

CaTiO₃: titanato de calcio

CIQA: Centro de investigación en Química Aplicada

Cl: cloro

Cs: cesio

c-TiO₂: capa compacta de óxido de titanio

d: distancia entre planos de la red cristalina

Degussa: Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, Instituto Alemán de Separación de Oro y Plata

DMAPMA: N-[(3-Dimetilamino) propil] metacrilamida, N-[3-(Dimethylamino) propyl] methacrylamide

DMF: dimetilformamida, dimethylformamide

DMSO: dimetilsulfoxido, dimethyl sulfoxide

DNV GL: Det Norske Veritas, Germanischer Lloyd

DRX: difracción de rayos X, X ray diffraction

DSSC: celda solar sensibilizada por colorante, dye-sensitized solar cell

Eg: banda prohibida, band gap

ETL: capa transportadora de electrones, electron transport layer

FA: formamidinio, formamidinium
FCC: cúbico centrado en las caras, face center cubic
FCQ: Facultad de Ciencias Químicas
FF: factor de llenado, fill factor
FTO: óxido de estaño dopado con flúor, fluorine doped tin oxide
HBr: ácido bromhídrico, hydrobromic acid
HOMO: orbital molecular ocupado más alto, highest occupied molecular orbital
HTL: capa transportadora de huecos, hole transport layer
I: yodo, yodo
ITO: óxido de indio dopado con estaño, indium tin oxide
J: densidad de corriente eléctrica
 J_{MP} : densidad de corriente para potencia máxima, current density for maximum power
 J_{SC} : densidad de corriente eléctrica de cortocircuito, short-circuit current density
J-V: densidad de corriente eléctrica versus voltaje
LASER: amplificación de luz por emisión estimulada de radiación, light amplification by stimulated emission of radiation
LED: diodo emisor de luz, light-emitting diode
LI: líquido iónico
LIs: líquidos iónicos
LiTFSI: Lithium salt bis(trifluoromethane) sulfonamide, sal de Litio bis (trifluorometano) sulfonimida
LUMO: orbital molecular desocupado más bajo, lowest unoccupied molecular orbital
MA: metilamonio, methylammonium
MAI: yoduro de metilamonio, methylammonium iodide
MAPI, $MAPbI_3$, $CH_3NH_3PbI_3$: Yoduro de plomo de metilamonio, methylammonium lead iodide
m-TiO₂: capa mesoporosa de óxido de titanio
n: número entero
NH₃: amoniaco
Ni: níquel
nm: nanómetros
NREL: Laboratorio Nacional de Energías Renovables, National Renewable Energy Laboratory

OIHP: perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, organic-inorganic hybrid perovskites

OPV: celda fotovoltaica orgánica, organic photovoltaic

PbBr₂: bromuro de plomo, lead (II) bromide

PbI₂: yoduro de plomo, lead (II) iodide

PCE, η : eficiencia de conversión de energía, power conversion efficiency

PF₆⁻: hexafluorofosfato

P_{IN}: potencia de entrada, input power

P_{MAX}: potencia máxima, maximum power

P_{MP}: punto de máxima potencia, maximum power point

P_{OUT}: potencia de salida, output power

PSC: celda solar de perovskita, perovskite solar cell

P_T: potencia teórica, theoretical power

QDSC: celda solar de puntos cuánticos, quantum dot solar cell

rpm: revoluciones por minuto

s: segundos

SCXRD: Difracción de rayos X de monocristal, Single Crystal X-ray Diffraction

Se: selenio

Spiro-OMeTAD: 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene, 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno

TBP: 4-tert-butilpiridin, 4-tert-butylpyridine

TCO: óxido conductor transparente, transparent conductive oxide

TiO₂: óxido de titanio

UANL: Universidad Autónoma de Nuevo León

UV: ultravioleta

V: voltaje

V_{MP}: voltaje para potencia máxima, voltage for maximum power

V_{OC}: voltaje de circuito abierto, open circuit voltage

WF: función de trabajo, work function

θ : ángulo de reflexión de los rayos X incidentes

λ : longitud de onda de los rayos X

CAPÍTULO 1

1. Introducción

Actualmente, uno de los mayores problemas de la sociedad es lograr abastecer de energía eléctrica a la población al mismo tiempo que ésta incrementa, tomando en cuenta que esto provoca la disminución de recursos renovables y no renovables, surge la necesidad de hacer cambios drásticos en el panorama energético mundial, de la misma forma se requiere un acelerado avance en las tecnologías alternativas para satisfacer la demanda, disminuyendo al mismo tiempo la dependencia de los combustibles fósiles que actualmente impulsan la economía. [1]

En las energías alternativas, actualmente se encuentran la energía nuclear, hidroeléctrica, biomasa, biocombustibles, geotérmica, eólica, solar, entre otras que se pueden observar en la figura 1, en una comparación con el consumo energético global. Esta visualización muestra que el recurso solar sobrepasa en gran magnitud cualquier otra energía empleada por el ser humano, así como la perspectiva de lo irremplazable que es, ya que ninguna otra energía es capaz de satisfacer la demanda mundial aun si se explotara toda su capacidad. Por otro lado, el aprovechamiento de una pequeña fracción del potencial solar en la Tierra podría satisfacer una parte considerable de la demanda energética. Desde esta perspectiva, con el astro solar que data de hace aproximadamente 4600 miles de millones de años, se tiene suficiente materia para producir energía tanto calorífica como eléctrica, esto da entrada al ámbito de los dispositivos fotovoltaicos como lo son paneles y celdas solares, proporcionando la esperanza de lograr la energía sostenible mundial y una decisiva disminución en el deterioro de nuestro planeta [2].

Anunciando con todo esto, el futuro energético del mundo basado en la energía solar, por supuesto, se tienen contemplados los desafíos que puedan llegar manifestarse durante este desarrollo, tal como la disminución de su costo, diseño para los diferentes ambientes, aunado a la eficiencia y estabilidad que son afectadas por las inclemencias climáticas. La organización Det Norske Veritas, Germanischer Lloyd (DNV GL) la ha determinado como la energía capaz de satisfacer la demanda mundial y prevé un aumento casi del doble en

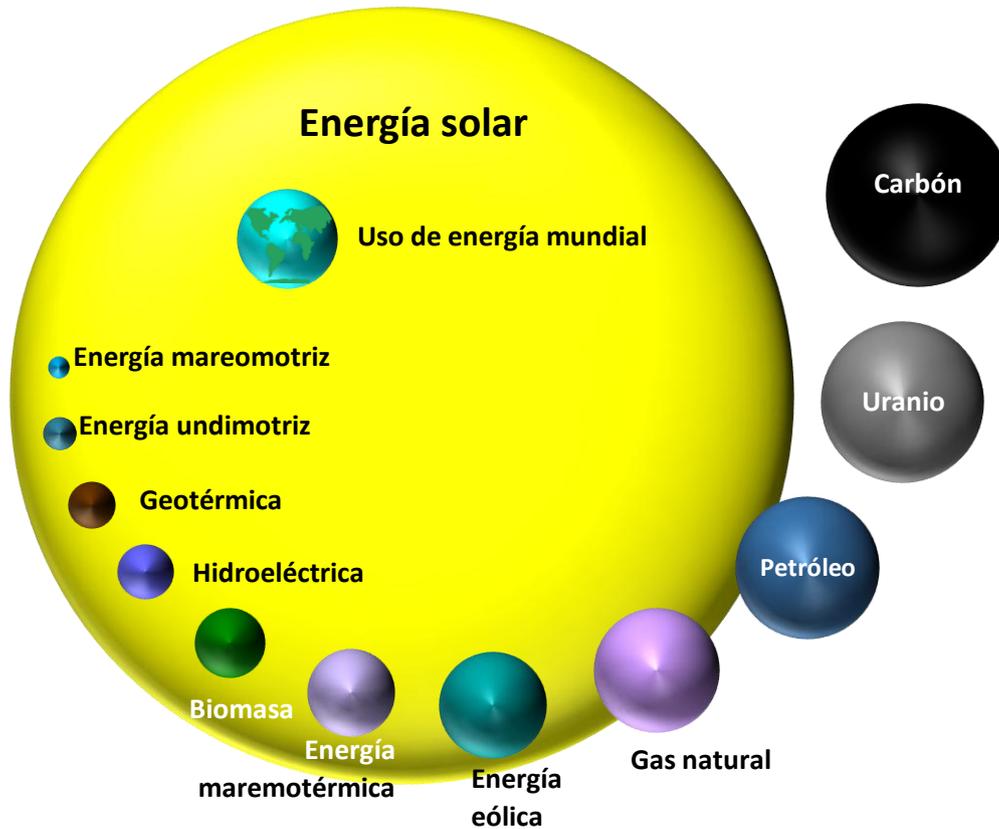


Figura 1. Comparación de fuentes de energía y el consumo energético mundial, adaptado de [2] [3].

comparación con la energía eólica para 2050, como se observa en la figura 2, dicha sociedad es la mayor consultoría técnica y supervisora de energía renovable global [2], [3], [4].

Los dispositivos más destacables y prometedores en investigación son las celdas solares tipo perovskita (por sus siglas en inglés, PSC), principalmente se encuentran las perovskitas con estructura ABX_3 las cuales presentan diferentes fases en función de la temperatura, composición y humedad. Dichas fases definen las diferentes propiedades que puedan llegar a presentar (ópticas, eléctricas o estabilidad). Sin embargo, el impedimento de este material se encuentra en su baja estabilidad a las condiciones climáticas como el calor y la luz, teniendo esto en cuenta se buscan materiales hidrofóbicos [5].

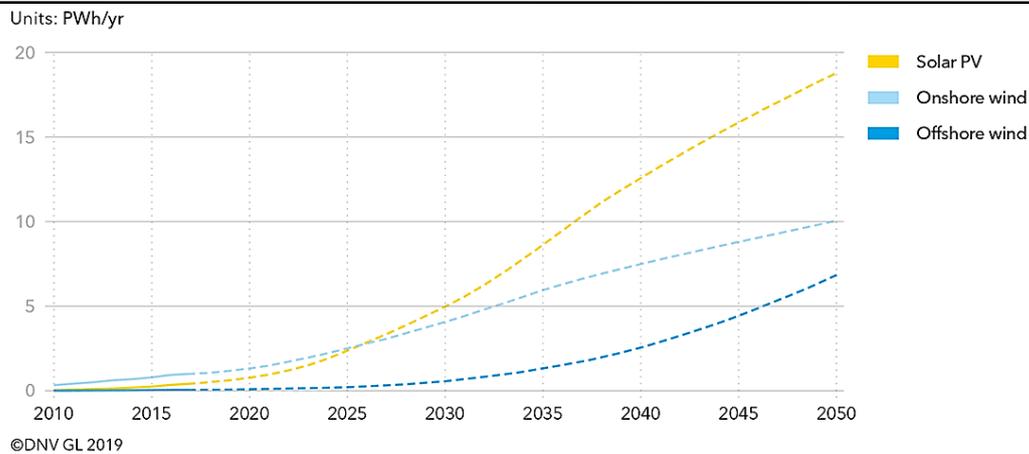


Figura 2. Generación mundial de electricidad a partir de energía solar y eólica [4].

Es sabido que la primer celda solar basada en perovskita fue MAPbI_3 (Yoduro de plomo de metilamonio, MAPI) con un PCE (Power Conversion Efficiency) de 3.8 % aún tenía problemas de estabilidad, aumentando dicho rendimiento en 2011 con 6.5 % y el uso de una capa mesoporosa de óxido de titanio (TiO_2), para el siguiente año se alcanzó un 9.7 % añadiendo como conductor de huecos sólido Spiro-OMeTAD en el TiO_2 mesoporoso [5]. Es importante mencionar que de acuerdo a la teoría, el voltaje de circuito abierto de un dispositivo basado en MAPI es de 1,3 V, pero dependiendo de la capa de carga seleccionada, el voltaje de circuito abierto se puede aumentar. Aunque la perovskita MAPI es un semiconductor ambipolar, es apropiado que el espacio del material de carga sea mayor que el espacio de la perovskita para evitar la recombinación en el electrodo [6].

Sin embargo, el mayor impedimento en una PSC se encuentra en la estabilidad, esto debido a que la perovskita es un material híbrido (orgánico-inorgánico) y contiene un anión haluro volátil (I, Br o Cl), por lo tanto, la poca estabilidad de la perovskita se debe a su composición iónica. Se sabe que hay una migración de iones en el cristal, lo que hace que su estructura cristalina se modifique al igual que sus propiedades. Por otra parte, cabe mencionar que el rendimiento de este tipo de celdas sigue aumentando cada año con las investigaciones científicas, por lo que, este tipo de material se ha posicionado como un posible reemplazo para el silicio, a pesar de su eficiencia de aproximadamente 26 % [7].

1.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar celdas solares tipo perovskita 3D (MAPI) con la implementación de nuevos líquidos iónicos para mejorar su estabilidad bajo condiciones ambientales, mediante el uso de equipo de DRX, simulador solar y un sistema de prueba JV para celdas solares.

1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar químicamente unidades monoméricas polimerizables (líquidos iónicos), al usar los compuestos metilimidazol con 3-bromo-1-fenil-1-propeno y N-[(3-dimetilamino) propil] metacrilamida.
- Obtener perovskita híbrida 2D dopada con LI-1 y LI-2 a temperatura ambiente y realizar su respectiva caracterización estructural, análisis de la composición y arreglo cristalino.
- Obtener perovskita híbrida 3D (MAPI) dopada con LI-1 y LI-2 en un ambiente controlado.
- Fabricar celdas solares con perovskita 3D dopada en la capa activa, bajo atmósfera de nitrógeno y realizar su caracterización opto-electrónica.

1.3. Pregunta de investigación

¿Cuál es el efecto promovido en la estructura-propiedad de celdas solares MAPI con la implementación de nuevos líquidos iónicos?

CAPÍTULO 2

2. Marco teórico

2.1. Celdas solares

Un dispositivo fotovoltaico o celda solar tiene la función de transformar la energía solar directamente en energía eléctrica por medio del efecto fotovoltaico, donde la luz incide sobre el módulo semiconductor produciendo una diferencia de voltaje entre las capas del mismo.

El origen de las celdas solares se empezó a considerar con los avances de H. Shirakawa *et al.*, en los años 70's, al descubrir las propiedades conductoras en algunos polímeros, revolucionando de esta manera los dispositivos electrónicos y fotovoltaicos, como las celdas solares [8]. Sin embargo, a pesar de lo innovador que pueda resultar el uso de energía solar para cubrir las necesidades de la población actual, todo dio inicio con pequeños experimentos, como hacer funcionar una bomba de agua hasta el día de hoy, donde es posible satisfacer por completo el uso de energía de una casa habitacional completa. En la figura 3 se presenta en mayor detalle el avance de las celdas solares a través del tiempo.

Por otra parte la búsqueda de un sustituto factible al petróleo en el ámbito energético ha llevado a los investigadores a explorar sobre celdas solares inorgánicas basadas en silicio y películas delgadas de sus derivados, sin embargo, a pesar de tener una fuente prácticamente inagotable como lo es el astro solar, se encuentran desventajas, como el alto costo de manufactura, los efectos negativos de algunos de sus componentes sobre el medio ambiente, entre otras. Por lo tanto, se busca la alternativa en diversos materiales, entre ellos destacan los polímeros semiconductores los cuales son capaces de proveer celdas solares con menor costo de fabricación, siendo su rendimiento teórico similar a los semiconductores tradicionales, permitiendo elaborar en un futuro una relación eficiencia/costo aún más favorable [9].



Figura 3. Historia de las celdas solares (Compilado de [10-14]).

2.1.1. Tipos de celdas solares

La tecnología fotovoltaica planta sus bases en los materiales semiconductores, principalmente el silicio, las celdas solares requieren condiciones de fabricación muy controladas y esto implica un alto costo, por lo que no resulta rentable. Sin embargo, con el descubrimiento de los semiconductores orgánicos se ha percibido una alternativa para disminuir los costos de fabricación, dando paso a la celda fotovoltaica orgánica (OPV, por sus siglas en inglés) [15].

Una OPV se basa por lo general en una heterounión, obteniéndose a partir de mezclar en un disolvente orgánico un polímero semiconductor orgánico abundante en electrones con un fullereno, que es fácilmente reducible, creando una solución de donador-aceptor de electrones. En el figura 4 se visualiza la conversión de energía en una OPV, el proceso consta de los siguientes pasos [16]:

1. Exposición del dispositivo a la luz.
2. Absorción de luz por la interface donante-aceptor, donde un electrón en el orbital HOMO del material orgánico, absorbe un fotón y se excita en el orbital LUMO, creando un excitón (par electrón-hueco enlazado).
3. El excitón viaja a la interfaz de dos materiales, un donante de electrones y un aceptor de electrones.
4. Disociación del excitón.
5. Los portadores de carga libres recién separados se difunden hacia a los electrodos de FTO u óxido de indio dopado con estaño (por sus siglas en inglés, ITO) y oro (Au) en los extremos opuestos de una OPV, produciendo un flujo a través de un circuito externo.
6. Generación de una corriente eléctrica, indicado en el figura 5.

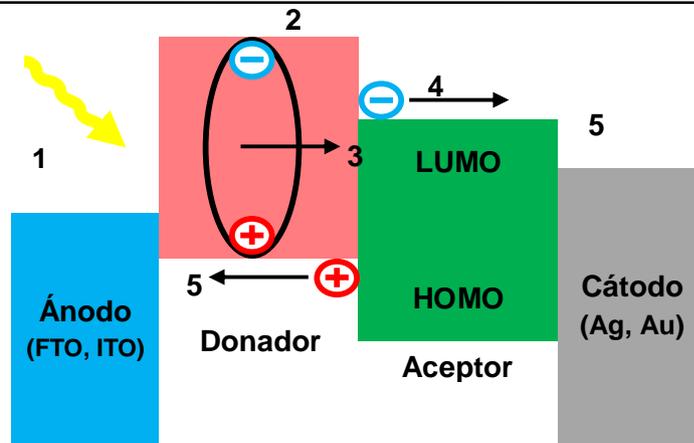


Figura 4. Representación de energías para una celda solar orgánica (Fuente: Creación propia).

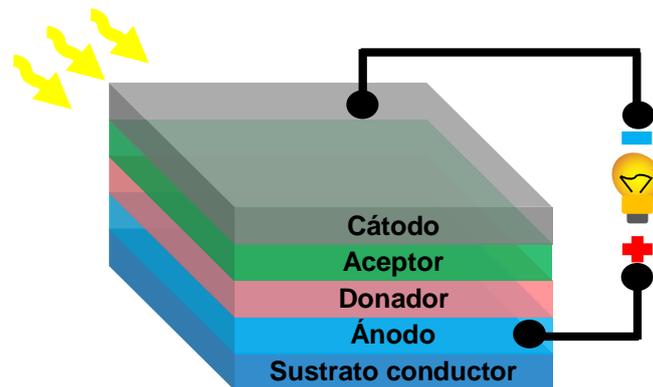


Figura 5. Generación de corriente en una celda solar orgánica (Fuente: Creación propia).

Cabe mencionar que en el aumento de la generación de corriente eléctrica en una OPV tiene que ver la transferencia selectiva de portadores desde la capa activa hacia los electrodos, logrando así disminuir la recombinación asociada a estados de superficie; esto se consigue incorporando en la estructura del dispositivo capas transportadoras selectivas de electrones y huecos entre la capa activa, el cátodo y el ánodo respectivamente, además las capas transportadoras permiten adicionalmente lograr una protección de la capa activa, aislándola del exterior del dispositivo [17].

Por otra parte una celda solar inorgánica consta de dos capas de material semiconductor la primera es positiva tipo p y una negativa tipo n, un ejemplo de ésta se encuentra en la figura 6, donde se intercalan para formar un acoplamiento p/n. Cuando el material semiconductor

se expone a la luz, la energía de los fotones incidentes que excedan la banda prohibida es absorbida por los electrones del semiconductor dando paso a la banda de conducción, iniciando de esta manera una conducción eléctrica. Aunado a esto se tiene que, para cada electrón, una carga positiva móvil o hueco es creada de forma que exista el flujo de los mismos, siendo cerca de la juntura p/n que se dirigen en direcciones opuestas por la acción del campo eléctrico y al separarse las cargas, estos se envían hacia los electrodos respectivos, generando a la par una carga eléctrica [18].

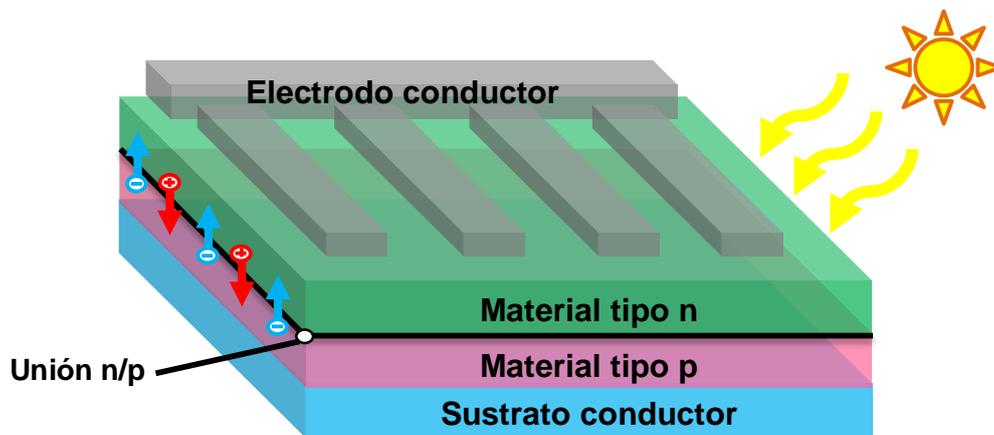


Figura 6. Estructura de una celda solar inorgánica con unión n/p (Fuente: Creación propia).

Dentro de este orden de ideas se tiene a la PSC con estructura híbrida, de ahí que el término perovskita híbrida orgánico-inorgánica (OIHP, por sus siglas en inglés) se refiera al material semiconductor con una estructura cristalina formada por la hibridación de compuestos orgánicos e inorgánicos, al combinar las mejores propiedades de los semiconductores orgánicos e inorgánicos en uno solo, es posible obtener un material de bajo costo, fácil de fabricar, versátil, pero con un rendimiento y propiedades de alta calidad [18]. Como ejemplo el yoduro de plomo de metilamonio (MAPI), tiene la estructura más común ABX_3 , donde A es un catión metilamónico orgánico, B es el plomo como catión bivalente y X el yodo como halógeno. Más adelante se expone este tema con mayor detalle.

2.1.2. Clasificación de celdas solares por generación

Dentro de la misma historia de los módulos fotovoltaicos se ha creado una clasificación por generaciones, aunque puede variar de acuerdo al autor, a continuación, se mencionan las principales categorías. Teniendo como antecedentes sus inicios en los polímeros conductores.

La primera generación de celdas fotovoltaicas se basa en los dispositivos formados por silicio monocristalino, en las cuales el material semiconductor posee un band-gap de 1.11 eV, cada celda se compone por una capa tipo “n” de silicio dopado con elementos del grupo 15 y una capa con mayor espesor tipo “p” de silicio dopado con elementos del grupo 13 [19].

La segunda generación de dispositivos fotovoltaicos dispone de la unión p-n, donde se encuentra una capa tipo “p” de silicio amorfo dopado con un elemento del grupo 15, a continuación una capa gruesa intrínseca de silicio no dopado, finalizando con una capa tipo “n” de silicio con un elemento del grupo 13, la diferencia con la celda de primera generación aparte de la capa intrínseca, es que el silicio amorfo presenta un alto coeficiente de absorción por lo que las láminas son más delgadas, disminuyendo notablemente el coste de fabricación, con el inconveniente de su degradación inducida por luz disminuyendo la eficiencia, aunque después se normaliza. En lugar del Si pueden usarse combinaciones como Cu-In-Se₂, Cu-In-G-Se, Cd-Te, llamadas comúnmente celdas fotovoltaicas de heterounión [20].

La tercera generación viene formada por celdas solares de perovskita híbrida (orgánicas-inorgánicas) mostrando un amplio espectro de absorción, por trabajar parte del espectro visible y cerca del infrarrojo, así cuando la luz incide sobre el material la carga eléctrica se mueve por la banda de conducción o los huecos encontrados en la capa de valencia, el punto clave de estas celdas se centra en su fácil deposición y obtención de capas delgadas con alta eficiencia, reflejando una disminución en el costo. Con las celdas de tercera generación no se buscaba inicialmente reemplazar completamente al silicio, usado comúnmente a pesar de su alto costo de producción, con el tiempo los dispositivos a base de perovskita han sobresalido entre los materiales estudiados y son viables para sustituir satisfactoriamente al silicio, por su alto coeficiente de absorción solar. Sin embargo, las condiciones ambientales afectan en gran medida a la reproducción de estas celdas, ya que un simple cambio en la

temperatura o la humedad puede afectar la cristalinidad, espesor y pureza de las mismas, por lo que se busca solucionar dichos aspectos para aumentar su eficiencia. Igualmente en esta generación se puede encontrar las celdas de heterounión en volumen (por sus siglas en inglés, BHJ), celdas solares orgánicas o poliméricas y las celdas solares sensibilizadas con colorante (por sus siglas en inglés, DSSCs), o con puntos cuánticos (por sus siglas en inglés, QDSCs) [21].

2.1.3. Arquitectura de las celdas solares

Entre las características primordiales para un correcto funcionamiento en una celda solar se encuentra el espesor, el cual no debe ser mayor en un rango de 3 a 4 μm , para evitar la recombinación de portadores de carga, por lo cual también debe tomarse en cuenta la capa transportadora de huecos (por sus siglas en inglés, HTL) y capa transportadora de electrones (por sus siglas en inglés, ETL), un sustrato recubierto con algún material conductor, como el óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por su siglas en inglés), lo antes mencionado se ilustra en la figura 7. Para asegurar de igual forma una vida útil y protegerlas en mayor medida de las inclemencias climáticas las celdas se encapsulan entre placas, que pueden ser de vidrio, plástico o metal, con el objetivo de absorber esfuerzos mecánicos y finalmente realizar su montaje en un marco metálico, resultando en un panel fotovoltaico [22].

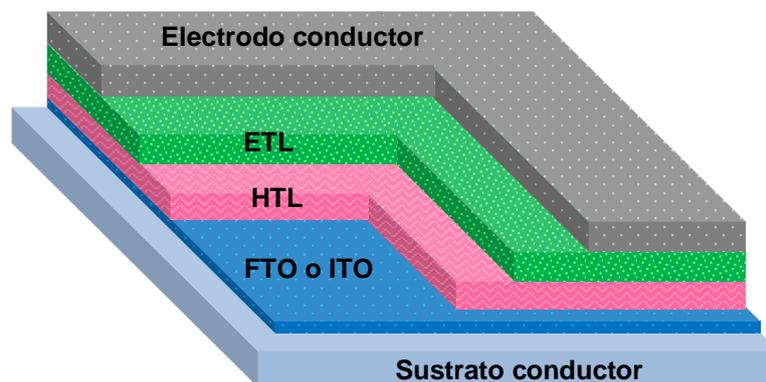


Figura 7. Arquitectura general de una celda solar (Fuente: Creación propia).

Entre las arquitecturas de última generación más utilizadas se encuentran las celdas solares de bicapa, BHJ, DSSC, tándem, híbridas y de perovskita. En cada una de ellas, la capa activa está ubicada entre dos electrodos uno transparente, llamado también sustrato conductor y otro

opaco, como electrodo conductor [23]. En la figura 8 se visualizan algunas de estas arquitecturas.

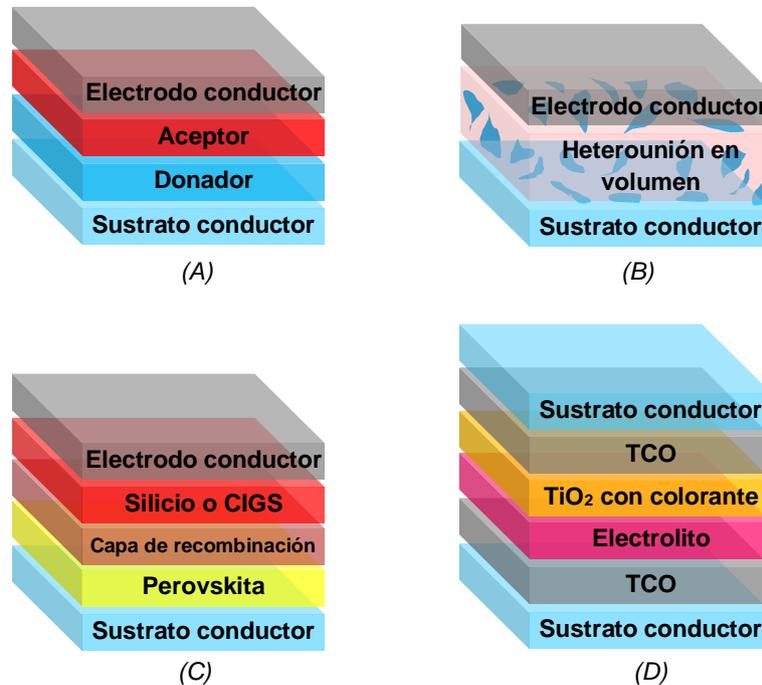


Figura 8. Arquitectura de celdas solares (A) de bicapa, (B) heterounión en volumen, (C) sensibilizadas por colorante y (D) tándem (Fuente: Creación propia).

2.1.4. Efecto fotoeléctrico y fotovoltaico

El efecto fotoeléctrico fue descubierto por Alexandre Edmond Becquerel en 1839, este efecto consiste en la aplicación de radiaciones electromagnéticas sobre un material liberando electrones en su última órbita como se presenta en la figura 9, incluso al encontrarse los fotones con el material, los electrones pueden absorber su energía adquiriendo un nivel energético superior generando un par electrón-hueco, comportándose el hueco con una carga positiva. La energía de los fotones depende de la longitud de onda, entre menor sea ésta, mayor será la energía, como ejemplo los semiconductores tienen una mínima energía necesaria para romper un enlace y obtener un par electrón-hueco, por lo tanto tienen una longitud de onda máxima. Por lo que la magnitud de energía requerida para que los electrones se desprendan dependerá de que el material sea conductor, semiconductor o aislante.

Al incidir la radiación sobre un material semiconductor se promueve un movimiento aleatorio, pudiendo ocupar cada electrón un hueco libre en lo que se conoce como recombinación del par electrón-hueco, dando lugar a una conductividad intrínseca, sin embargo, carece de efectos externos, es decir, no genera electricidad [24].

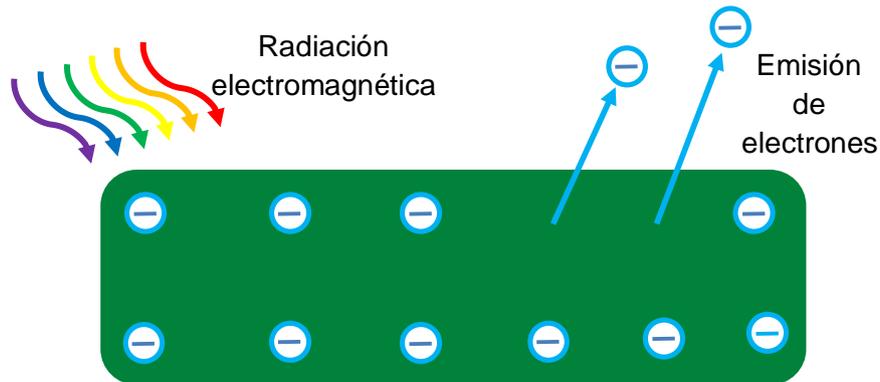


Figura 9. Representación del efecto fotoeléctrico (Fuente: Creación propia).

El efecto fotovoltaico es el proceso que permite generar una diferencia de potencial entre dos puntos de un material, cuando sobre él se incide radiación electromagnética como se observa en la figura 10. Por lo que se puede afirmar que el efecto fotoeléctrico es una parte esencial del efecto fotovoltaico, sin embargo, puede existir efecto fotoeléctrico sin efecto fotovoltaico, lo que sería imposible en viceversa. Para los materiales que presentan el efecto fotovoltaico se observan los semiconductores tipo p y tipo n, así mismo existe la unión p-n, donde se produce un efecto de difusión de electrones de la zona n teniendo alta concentración de electrones, a la zona p con baja concentración de electrones. Se tiene el mismo comportamiento con los huecos, los cuales se desplazarán desde la ubicación de mayor concentración (zona p) a la de menor concentración (zona n). Este movimiento de cargas, se produce en la zona de unión p-n donde aparece una tensión, llamada barrera de potencial la cual impide que continúe el movimiento de cargas, dado que las cargas positivas de la zona n repelen a los huecos que se acercan de p, y las cargas negativas de la zona p repelen a los electrones que se acercan de n [24].

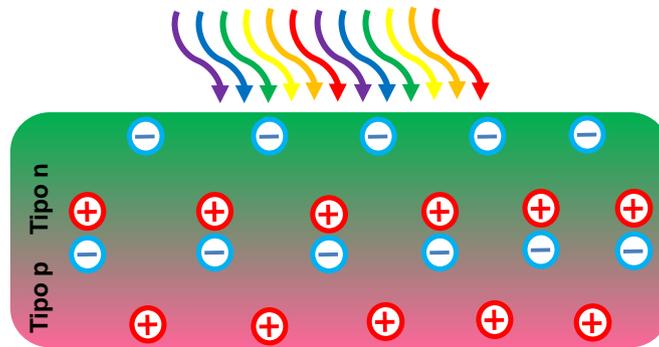


Figura 10. Representación del efecto fotovoltaico (Fuente: Creación propia).

En este contexto, el interés en el efecto fotovoltaico es la transformación de energía solar en energía eléctrica, condensada en celdas solares que a su vez conforman los paneles solares. Este efecto convierte la luz en electricidad, a través de un material que absorbe los fotones de la luz para emitir electrones, estos electrones se desplazan intercambiando posiciones, y produciendo una corriente eléctrica.

2.1.5. Eficiencia de celdas solares

La eficiencia en las celdas solares ha aumentado considerablemente desde 1975 con un valor de 0.001%, mientras que el último valor reportado según el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés) en 2019, fue de 17.4% como aparece en la figura 11. Otro aspecto importante a considerar en una celda solar, es la vida útil, en un inicio ésta era solo de semanas a meses y poco a poco va aproximándose cada vez más al año, siendo destacadamente menor en comparación con el tiempo de vida de las celdas convencionales de silicio que tienen una duración de 20 a 30 años, con su respectivo mantenimiento preventivo. Sin embargo, se tiene un mayor avance en las celdas solares con materiales tipo perovskita, contando con una eficiencia de 25.2 % reportada en 2019, contenido en la figura 11, las cuales son el principal tema del presente trabajo, mismo que se detallará más adelante [25].

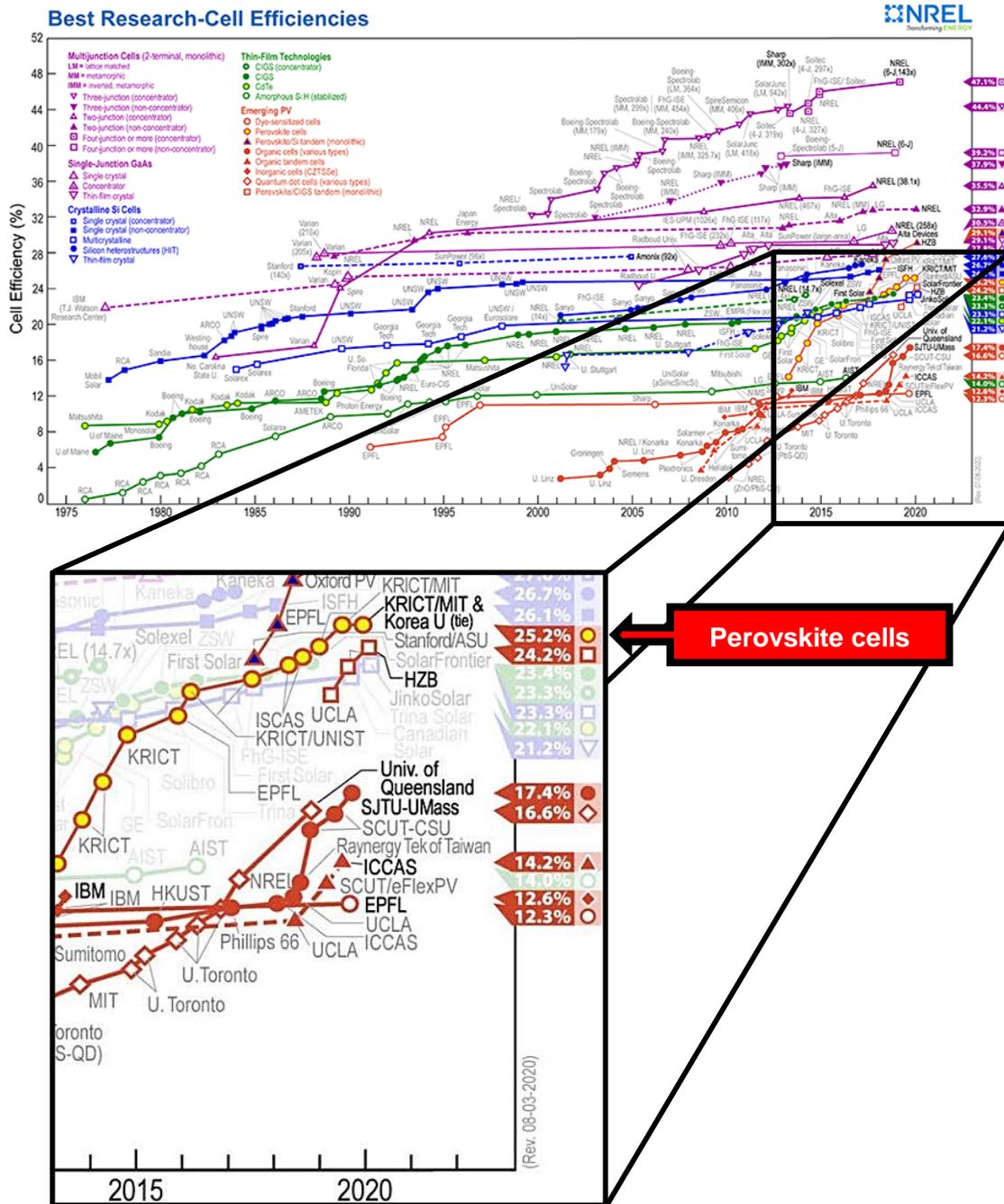


Figura 11. Eficiencias más altas en investigación de tecnología fotovoltaica, adaptada de NREL [25].

El rendimiento fotovoltaico de un dispositivo se evalúa midiendo la densidad de corriente eléctrica versus voltaje (J-V), utilizando un simulador de luz solar y obteniendo los parámetros fotovoltaicos como: densidad de corriente eléctrica (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), por

sus siglas en inglés), eficiencia de conversión energética (PCE, por sus siglas en inglés) y el factor de llenado (FF, por sus siglas en inglés) [26]. Cuando se trabaja con celdas solares se debe tener en cuenta ciertos conceptos, como se mencionó anteriormente se tiene la densidad de corriente eléctrica (J_{sc}) que se define como la relación entre la corriente que pasa por el área de la celda y el voltaje entre los electrodos, por lo que se puede calcular la potencia eléctrica generada por una celda, ilustrado en la ecuación (1) [27].

$$P_{OUT} = J * V \quad (1)$$

Sin embargo, se tiene que el PCE se puede expresar como la proporción de potencia suministrada a la salida que es relativa a la energía consumida por la entrada, como se observa en la ecuación (2) [28], donde:

- PCE: Eficiencia de conversión energética
- P_{OUT} : Potencia de salida
- P_{IN} : Potencia de entrada

$$PCE = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} \quad (2)$$

Una curva J-V obtenida para un dispositivo fotovoltaico como demuestra en la figura 12, presenta en el eje Y los valores de la densidad de corriente eléctrica (J) y en el eje X los valores del voltaje (V), este debe ser representativo de la diferencia entre los valores de la función de trabajo (WF) de los electrodos. Los valores de V_{OC} son análogos en la práctica con un valor que depende linealmente de la diferencia de energía entre HOMO en el material donante y LUMO en el material aceptor. En la gráfica mencionada también se obtiene el FF, el cual determina la potencia máxima (por sus siglas en inglés, P_{MAX}) de una celda solar, este factor se define como la relación entre la P_{MAX} de la celda solar y el producto de V_{OC} y J_{SC} . El FF considera la eficiencia de la generación de carga en el material donante, la separación de carga en la interfaz donante-receptor y la recolección de carga en los electrodos.

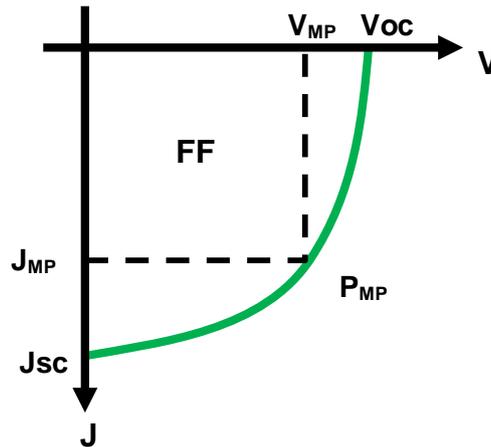


Figura 12. Demostración del factor de relleno en la curva J-V (Fuente: Creación propia).

El valor de FF se obtiene de la gráfica J-V mediante la ecuación 3, donde:

- FF: rendimiento general de una celda solar
- P_{MAX} : potencia máxima (W),
- P_T : potencia teórica que se emitiría tanto en el voltaje de circuito abierto como en la corriente de cortocircuito juntos (W)
- J_{MP} : densidad de corriente para potencia máxima (mA/cm^2)
- V_{MP} : voltaje para potencia máxima (V)
- V_{OC} : voltaje de circuito abierto, voltaje máximo proporcionado por una celda solar (V)
- J_{SC} : densidad de corriente eléctrica de cortocircuito (mA/cm^2)

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{J_{MP} V_{MP}}{V_{OC} J_{SC}} \quad (3)$$

El valor de PCE o η viene dado por la ecuación 4 y es representativo de la funcionalidad general de una celda solar, al ser el indicador de rendimiento principal en condiciones estándar. Por lo tanto PCE es igual a la potencia eléctrica máxima entre la potencia de entrada (por sus siglas en inglés, P_{IN}) [29].

$$\eta = PCE = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{IN}} \quad (4)$$

Para obtener la eficiencia de conversión de energía en valor porcentual con respecto a una celda solar, se expone en la ecuación 5, donde se encuentran de igual manera los datos de J_{SC} , V_{OC} y el valor de FF.

$$PCE (\%) = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{IN}} * 100 \quad (5)$$

2.2. Perovskita

La estructura tipo perovskita fue nombrada así en honor al mineralogista Lev Alesksevich Von Perovski, sin embargo, fue descubierto por Gustav Rose en 1839 en forma del mineral conocido como titanato de calcio (CaTiO_3) en los montes Urales de Rusia. Actualmente se asigna este nombre a los materiales que presentan un sistema de redes cristalinas cúbico centrado en las caras (por sus siglas en inglés, FCC), con dos especies en su estructura, siendo A un catión orgánico o inorgánico que ocupa los sitios octaedrales, superando en tamaño al catión metálico B, el cual ocupa los vértices. Otra especie es el anión halogenuro X que ocupa los sitios de la cara en la red cristalina, formando finalmente la fórmula ABX_3 [30], como se representa en la figura 13, donde:

- A: catión orgánico o inorgánico (CH_3NH_3^+ , Cs^+ , Rb^+ o CH_5N_2^+)
- B: catión metálico (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+})
- X: anión halogenuro (Cl^- , Br^- o I^-)

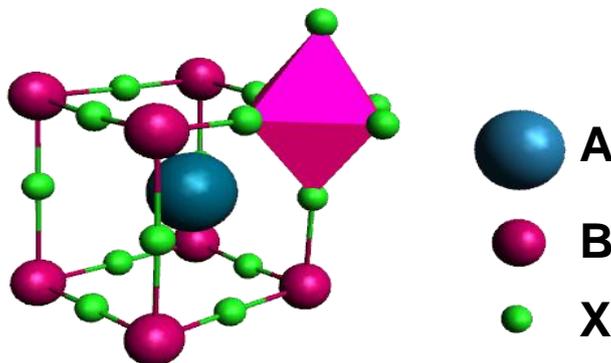


Figura 13. Estructura tipo perovskita (Fuente: Creación propia).

Actualmente el interés en materiales con estructura tipo perovskita se ha incrementado debido a las propiedades fotoeléctricas que presentan, por lo que es una opción viable para utilizarse en dispositivos como: LED (light-emitting diode), LASER (light amplification by stimulated emission of radiation) y celdas solares, siendo éstas el tema principal de este trabajo, cabe resaltar, que son amigables con el medio ambiente al depender de una fuente de energía inagotable como lo es la energía solar y al no producir ningún gas contaminante.

2.2.1. Tipos de Perovskita

La clasificación de la estructura perovskita por su dimensionalidad se deriva principalmente en cuatro: 0D, 1D, 2D y 3D. Cabe mencionar que esta reducción de la dimensionalidad tiene un efecto en las propiedades ópticas, siendo el más importante el aumento de energía de la banda prohibida con la reducción de la dimensión de 3D hasta 0D [31].

La perovskitas con cero dimensionalidad (0D) como se ilustra en la figura 14 (A), cuentan con fórmula general A_4BX_6 , donde los octaedros metal-halogenuro (BX_6) se hallan de forma individual en la red cristalina, totalmente aislados unos de otros por los cationes orgánicos monovalentes (A). Al estar aislados entre sí sin interacciones intermoleculares ni formando bandas electrónicas resulta en no ser representativas para la aplicación en celdas solares [32].

La perovskita monodimensional (1D), tiene las cadenas de octaedros compartiendo un solo vértice con el octaedro adyacente, presentado en la figura 14 (B), en esta perovskita donde los cationes orgánicos y las cadenas de la red inorgánica están aisladas unas de otras, se restringe la movilidad de los electrones a una sola dimensión, razón por la que no son empleadas en celdas solares. Sin embargo, hay estudios que verifican que los sistemas unidimensionales son favorables para la captura automática de excitones para producir una luminiscencia de banda ancha por debajo del espacio altamente eficiente, y abre una nueva ruta hacia emisores de luz superiores basados en materiales cuánticos a granel [33].

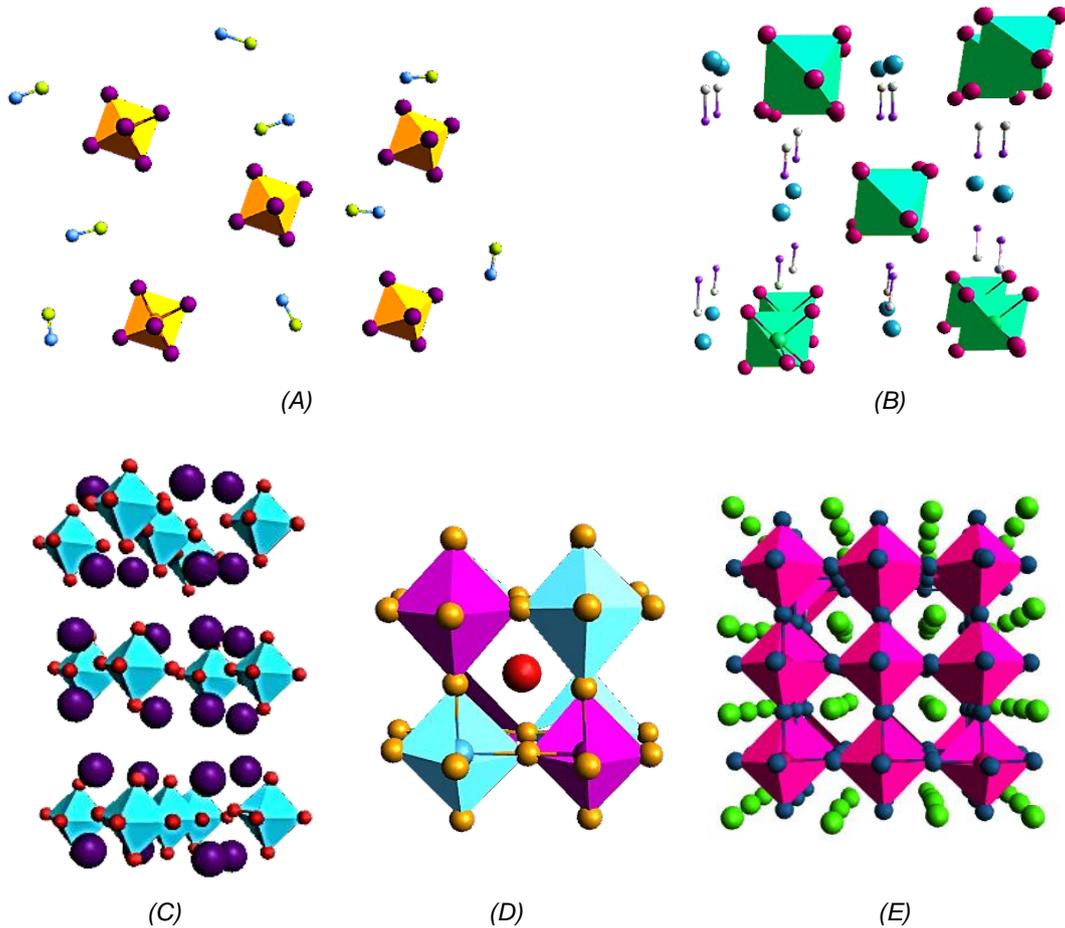


Figura 14. Estructuras (A) perovskita 0D, (B) perovskita 1D, (C) perovskita 2D, (D) perovskita doble y (E) perovskita 3D (Fuente: Creación propia).

El principal interés en las perovskitas 2D se encuentra en su característica hidrofóbica, llegando a superar a las 3D, incluso en su estabilidad ambiental, no obstante su capacidad de absorción no es tan buena en comparación con las mismas. En contraste la emisión de las perovskitas 2D es bueno, por lo que pueden ser aprovechadas eficazmente en otras aplicaciones optoelectrónicas como diodos LED, fotodetectores, etc. Las perovskitas 2D son una amplia familia de materiales que permiten una gran diversidad de composiciones y propiedades. Pueden verse como la reducción dimensional de la perovskita 3D, con la fórmula general $A'_m A_{n-1} B_n X_{3n+1}$; donde A' puede ser un catión monovalente ($m=2$) o divalente ($m=1$) que se intercala entre las láminas inorgánicas 2D $A_{n-1} B_n X_{3n+1}$, y n puede entenderse como el

espesor de las capas inorgánicas, mostrado en la figura 14 (C). La composición de las perovskitas varía en función de la estructura química del catión que las compone, si posee un solo grupo amonio se tendrá que el espaciado entre láminas de octaedros estará formado por una bicapa orgánica, en la que cada catión interacciona con una lámina inorgánica. Por otra parte si posee dos grupos amino, siendo un dicatión, podrá reaccionar con las capas de octaedros situadas a ambos lados, formando una monocapa. Modificando así la fórmula química de los compuestos: A_2BX_4 cuando es un monocatión y ABX_4 al tener un dicatión, conocidos también como perovskitas 2D; Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson, respectivamente. Cabe mencionar que se tiene un tercer grupo llamado Aurivillius, en donde los interlaminados entre capas de octaedros están formados por una hoja de $(Bi_2O_2)^{2+}$ con estructura de fluorita, teniendo completamente una naturaleza inorgánica [34].

En la búsqueda de celdas solares libres de plomo se llegó a recurrir a una estrategia denominada transmutación atómica, por la que dos iones Pb^{2+} son reemplazados por un catión monovalente B^+ y otro trivalente B^{3+} , conservando así la electroneutralidad del cristal. De esta manera, la fórmula química de una perovskita con plomo $APbX_3$ pasa a convertirse en $A_2B^+B^{3+}X_6$ o $A_2BB'X_6$, la estructura cristalina de estos compuestos recibe el nombre de elpasolita o perovskita doble, ya que está constituida por octaedros BX_6 y $B'X_6$ que comparten vértices y se alternan en las tres direcciones del cristal, generando una superestructura tridimensional con un ordenamiento de tipo sal de roca [35], indicado en la figura 14 (D), dando como resultado nuevos materiales con características mejoradas en el campo de los dispositivos que absorben energía de la radiación solar.

La estructura tipo perovskita 3D desde la perspectiva de haluro su fórmula general es ABX_3 , ésta consiste en A un catión orgánico o metálico (Cs, Rb, K, Na, NH_4 , metilamonio y formamidinio), B es típicamente un catión metálico más grande y X es un anión como haluros, óxidos y sulfuros (Cl⁻, Br⁻, I⁻), como se visualiza en la figura 14 (E). La estructura perovskita puede ser adoptada por una enorme cantidad de combinaciones de A^{n+} , B^{m+} y X^{n-} , dando lugar a una gran diversidad de propiedades. Sin embargo, A está restringido a los cationes mencionados anteriormente, ya que estos son los únicos que forman fases 3D razonablemente estables, por lo que reducen significativamente las posibles composiciones

y estructuras. La principal aplicación de las perovskitas 3D es en celdas solares, debida a que poseen buenas propiedades ópticas y un band gap de ~ 1.6 eV [35].

2.2.2. Celdas solar tipo perovskita

A pesar de las extraordinarias características de la perovskita como material fotovoltaico, para su aplicación en una celda solar se requieren capas para llevar a cabo la separación de cargas. Para constituir un dispositivo solar complejo, en el que el correcto funcionamiento está basado en la unión de materiales semiconductores. En la figura 15 se observa la arquitectura básica y más común propuesta para celdas solares tipo perovskita, ésta se compone de finas capas:

- Sustrato conductor ópticamente transparente dopado con FTO o ITO.
- Capa transportadora de electrones (ETL): de ser ideal debería promover el transporte de electrones y bloquear los agujeros, para evitar la recombinación de la carga, mejorando así la movilidad de los electrones hacia el ánodo FTO, por lo que el nivel del LUMO debe ser energéticamente más bajo que la banda de conducción de la perovskita y el nivel de HOMO debe ser más bajo que la banda de valencia de la perovskita. Regularmente se ocupa una capa compacta de TiO_2 . [36]
- Capa mesoporosa: regularmente de TiO_2 , en la que la perovskita se infiltra parcialmente. Este tipo de capa se ha usado para celdas solares híbridas de alta eficiencia, siendo un material inorgánico poroso que está saturado con un agente tensioactivo orgánico. La parte orgánica absorbe la luz y transfiere electrones al semiconductor inorgánico, que luego transfiere el electrón al electrodo [37].
- Capa activa: consiste en una película delgada de perovskita y es donde tiene lugar el efecto fotoeléctrico.
- Capa transportadora de huecos (HTL): mejora la extracción de los agujeros de la perovskita y transporta las cargas hacia el cátodo metálico, evitando la recombinación de las cargas mediante el bloqueo de los electrones. Comúnmente se utiliza Spiro-OMeTAD, pero debido a que tiene una baja conductividad y movilidad de los agujeros por sí mismo, se requiere el uso de dopantes a fin de mejorar la movilidad de la carga

para lograr un buen rendimiento fotovoltaico. Los dopantes más utilizados son la tert-butilpiridina (TBP) y la sal de litio bis(trifluorometanosulfonil)imida (LiTFSI) [36].

- Película conductora: es un electrodo, que puede ser un metal como el oro, plata o algún otro material conductor.

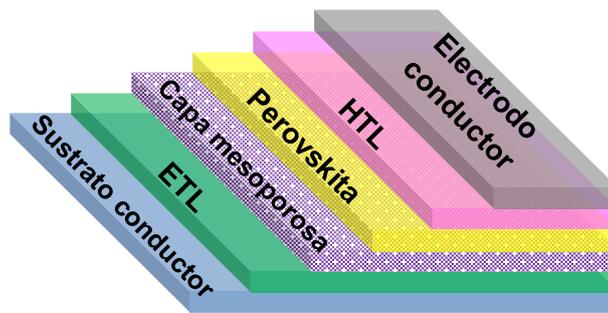


Figura 15. Estructura de una PSC (Fuente: Creación propia).

Al incidir energía en una celda solar tipo perovskita se genera un movimiento de electrones, en la figura 16 se observa esta interacción de acuerdo a los niveles de energía y figura 17 se representa el efecto fotovoltaico causado durante dicha interacción [38].

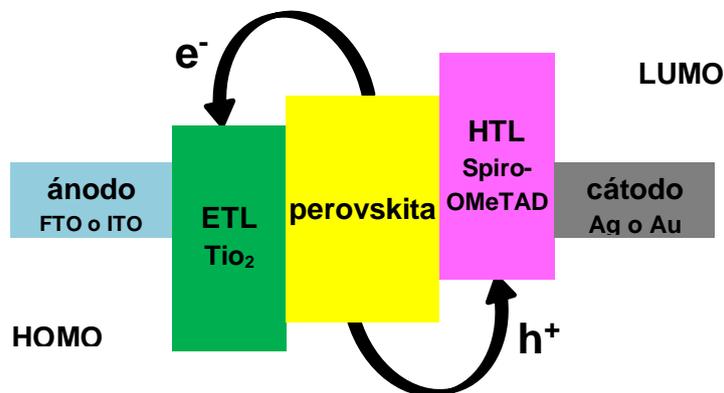


Figura 16. Representación de energías para una PSC (Fuente: Creación propia).

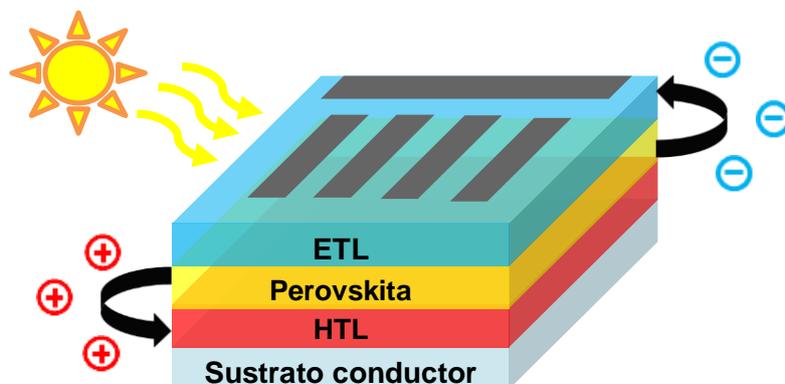


Figura 17. Movimiento de electrones en una PSC (Fuente: Creación propia).

2.3. Líquido iónico

Los líquidos iónicos (LIs) son sales que contienen un componente orgánico y uno inorgánico, se presenta en estado líquido a temperatura ambiente o menor a ésta, por lo que se han usado como disolventes a baja presión de vapor en diferentes procesos dentro de la química; mostrando además ser excelentes catalizadores en reacciones de transformaciones orgánicas, dado que está formado por un catión orgánico (cargado positivamente) y un anión inorgánico (cargado negativamente) con puntos de fusión menores a 100 °C, algunos cationes utilizados en LIs se exponen en la figura 18 y los aniones en la figura 19 [39], [40].

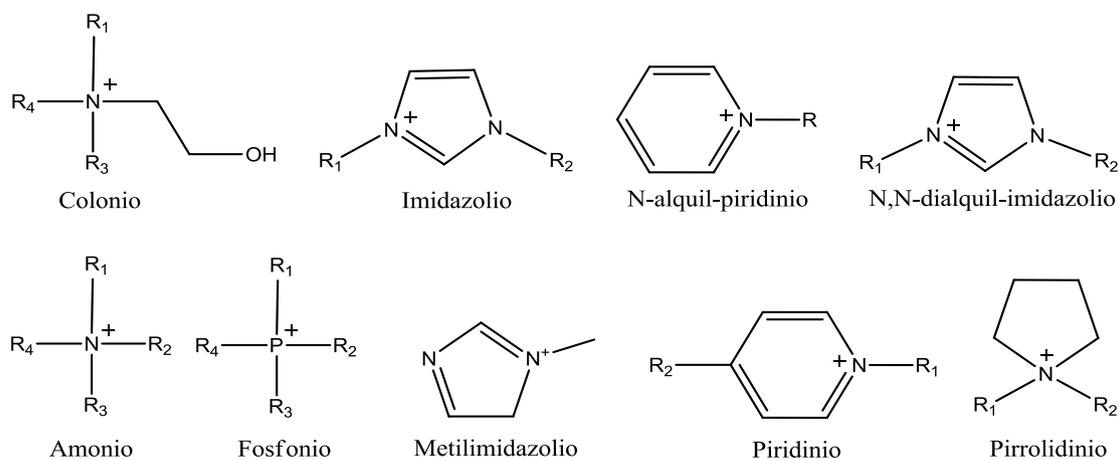


Figura 18. Estructura química de cationes empleados en líquidos iónicos (Fuente: Creación propia).

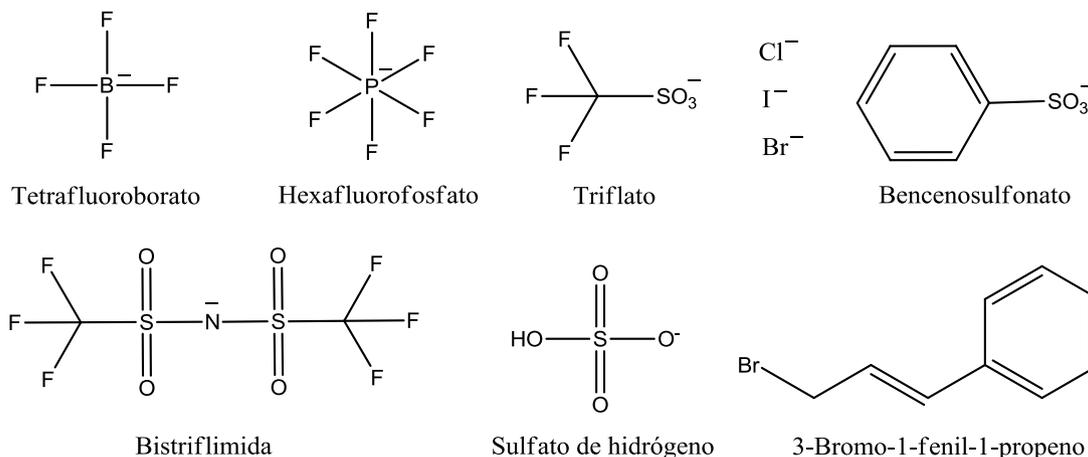


Figura 19. Estructura química de aniones empleados en líquidos iónicos (Fuente: Creación propia).

El líquido iónico (LI) en sus inicios llegó a designarse como sal fundida o fundidos iónicos, con el paso de los años se encontraron más compuestos de este tipo, pero todos con una alta sensibilidad a la humedad y por lo tanto difíciles de estudiar [40] [41]. En 1990 se estudió el uso de líquidos iónicos como solventes para catálisis homogénea de metales de transición en reacciones bifásicas, Wilkes *et al.*, realizaron la polimerización de etileno con catalizadores de Ziegler-Natta utilizando, líquidos iónicos cloroaluminatos [42]. Posteriormente en 1992, Wilkes y Zaworotko descubrieron la síntesis de sistemas con estabilidad mejorada contra la hidrólisis, por ejemplo, fluidos iónicos basados en los aniones tetrafluoroborato (BF_4^-) y hexafluorofosfato (PF_6^-) [43]. Una línea del tiempo con el avance de los estudios en líquidos iónicos a través de los años se presente en la figura 20.

El principal problema con los líquidos iónicos basados en aniones cloroaluminatos es que son sensibles al agua y al oxígeno, igualmente son incompatibles con algunos compuestos orgánicos, tales como alcoholes y acetona. Por lo que, en la búsqueda de una solución se opta por fluidos iónicos basados en los aniones BF_4^- y PF_6^- , estos brindan una alta tolerancia a la hidrólisis, generando una gama más amplia de aplicaciones especialmente para catálisis de metales de transición. Es así, como los líquidos iónicos con iones tetrafluoroborato han sido usados exitosamente, por ejemplo, en la hidroformilación de olefinas catalizadas por rodio [41].

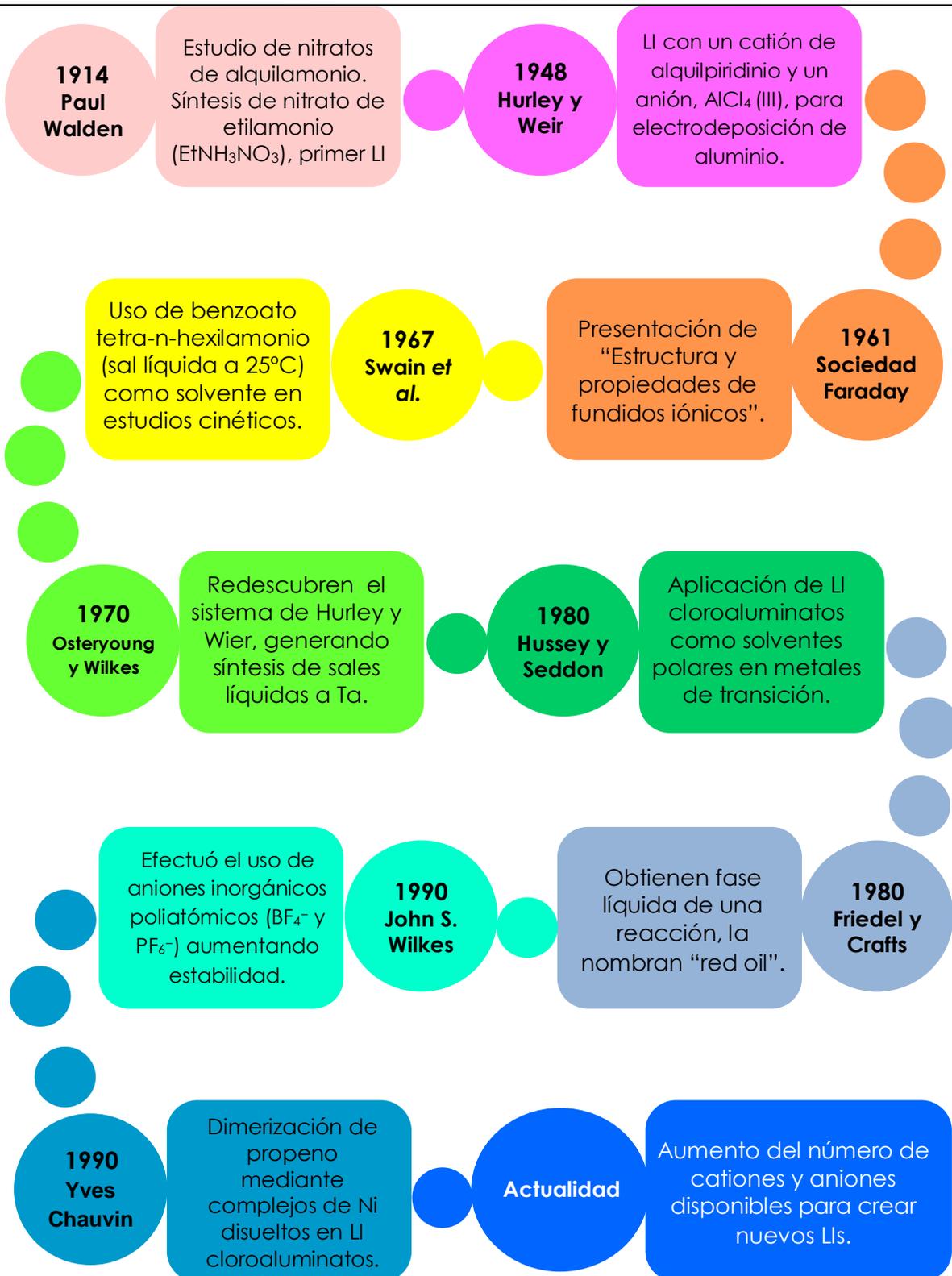


Figura 20. Línea del tiempo de líquidos iónicos (Compilado de [44], [45]).

Dado el interés en seguir buscando mejores opciones para LIs, en el año 2000 el número de patentes llegó a 100, y para finales del 2004 existían más de 800 patentes, por lo tanto las publicaciones sobre este tema siguen en crecimiento constante. A medida que se van realizando distintos estudios en reacciones químicas, utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización pone de manifiesto la gran variedad de propiedades que ofrecen los líquidos iónicos. Hoy en día el catálogo de cationes y aniones es todavía mayor, lo que hace que la posibilidad de crear nuevos líquidos iónicos, prácticamente no tenga límite y que las aplicaciones de los LIs estén tan solo limitadas por nuestra propia imaginación [46].

Las aplicaciones de los líquidos iónicos como solventes de uso industrial, catalizadores de reacciones homogéneas en síntesis orgánica e inorgánica, separaciones de gases, ya sean como medio de almacenamiento inerte para el transporte de gases, como el dióxido de carbono o bien como medio de tratamiento y purificación de gas natural. Al unísono los LIs se usan como componentes de dispositivos electrónicos que permiten aumentar el tiempo de vida a un costo más bajo que las baterías a base de iones litio. Mientras tanto en la industria farmacéutica se han usado satisfactoriamente en algunas extracciones, como es el caso de nitrofurantoína, paracetamol e ibuprofeno [47].

Una implementación notable se encuentra en Scionix, una empresa que ha desarrollado un electroplateado cromo basado en líquidos iónicos derivados de la colina-cromo (III), dando las ventajas de un bajo costo, tóxico nula y es eficiencia alta. Por su parte la compañía Linde, ha desarrollado tecnologías que emplean líquidos iónicos como líquidos de trabajo en bombas y compresores. Debido a la viscosidad, presión de vapor nula, estabilidad térmica en un amplio rango de temperaturas, baja solubilidad en gases, baja compresibilidad y buena lubricación; inclusive se han hallado líquidos iónicos con mejor fricción y desgaste que aceites para motor convencional, sin la necesidad de agregar aditivos. A su vez la empresa Degussa (Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt) ha empleado líquidos iónicos como aditivos para pinturas, mejorando su acabado, apariencia, robustez, estabilidad en el color y propiedades de secado. Entre muchas otras aplicaciones que se pueden encontrar en el mercado actual hace visible la gran importancia que van adquiriendo los líquidos iónicos en nuestra vida cotidiana [48].

CAPÍTULO 3

3. Antecedentes

Los líquidos iónicos son usados como medio de almacenamiento y conducción de energía en celdas solares y celdas de combustible con aplicaciones en la aeronáutica, incluido las celdas Graetzel o DSSC, las cuales producen electricidad mediante un principio foto-electro-químico, cambiando la energía luminosa en energía eléctrica. Los líquidos iónicos como electrolitos son los únicos que hacen factible la funcionalidad y la estabilidad a largo plazo en dichas celdas, permitiendo una operación en un rango amplio de temperaturas y debido a sus propiedades eléctricas aseguran una transferencia de carga eficiente, que adicionalmente actuaría como solvente en el proceso redox [48].

Previamente líquidos iónicos han sido incorporados en celdas solares tipo perovskita, donde la capa absorbente de luz de perovskita se deposita directamente sobre la capa de extracción de carga de tipo n (dominada por electrones), en lugar de en la capa de extracción de carga tipo p (dominada por huecos), lo que resulta en un rendimiento mejorado del dispositivo. En el trabajo de S. Bai *et al.*, agregaron tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIMBF₄) al precursor de perovskita, y observaron eficiencias mejoradas en células fotovoltaicas, para el mejor dispositivo midieron un voltaje de circuito abierto (V_{OC}) de 1.08 V, una corriente de cortocircuito (J_{SC}) de 23.8 mA/cm² y un factor de llenado (FF) de 0.81, lo que da como resultado una eficiencia de conversión de energía (PCE) del 19,8%, sobrepasando así el dispositivo de control el cual exhibe un PCE del 18,5%, debido a un V_{OC} más bajo de 1,02 V y un FF de 0,79. El mecanismo que impulsa la mejora se ha atribuido a la formación de complejos de haluros, o a una alineación ventajosa del nivel de energía en la interfaz de tipo n entre la capa de extracción de carga y la perovskita [49].

Las PSC con mayor eficiencia tienen la presencia de haluros organometálicos en su estructura, como el CH₃NH₃PbI₃ (MAPI); esta perovskita en particular, presenta una gran capacidad para absorber la luz con una banda prohibida superior a 1.55 eV, sin embargo, es inestable a temperaturas superiores a los 85 °C, temperatura fácilmente alcanzada bajo los rayos del sol en paneles solares, presenta además, una baja conductividad térmica y un

cambio de fase próximo a los 40° C, lo que limita notablemente la vida útil del material, por lo tanto, se encuentra útil la búsqueda de un dopaje con la finalidad de adquirir un aumento en sus propiedades y tiempo de vida útil. De igual forma se ha buscado aprovechar la estabilidad inherente a los compuestos inorgánicos, llegando al uso de especies como el CsPbI₃, RbPbI₃ o CsGeI₃ [50].

Entre los diversos trabajos reportados que sintetizan perovskitas, se encuentran los que utilizan haluros como el bromo (Br) o cloro (Cl), y en ocasiones mezclas de estos, dando como resultado CH₃NH₃PbI₂Br, CH₃NH₃PbBr₃ o CH₃NH₃PbCl₃. Estas mezclas de haluros no solo poseen un valor aceptable de banda prohibida, sino también características como buena estabilidad térmica, entre otras. Dentro de este marco, J. Lee *et al.*, incluyeron el poli [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)], para servir como un compatibilizador interfacial entre la película de perovskita y la HTL; de ahí que obtuvieron películas uniformes de perovskita mediante el método modificado de un paso, el mejor dispositivo alcanzó un PCE de 17 % con un área de 1 cm² [51].

Dentro de los diferentes cationes orgánicos recientemente, los líquidos iónicos tienen propiedades interesantes como buena solubilidad, amplio rango de temperatura en estado líquido, buena estabilidad térmica, así como baja toxicidad que se puede aplicar en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos [52]. Recientemente E. González Juárez *et al.*, encontraron un efecto positivo en la estabilidad y la eficiencia de celdas híbridas de perovskita al incorporar un líquido iónico derivado de alquilfosfonio en diferentes porcentajes en peso. Los resultados mostraron que la calidad de los cristales de perovskita se mejora mediante la incorporación de B₄PI cuando el porcentaje es de 1.5%, la mejor eficiencia fue de 15.5%, con un V_{OC} de 0.957 mV, J_{SC} de 23.6 mA/cm² y un FF de 68.4%. Las pruebas de estabilidad muestran que el exceso de B₄PI en un 20% tiene un efecto protector contra la humedad debido a que conservó el 80% de su eficiencia original durante 200 h [53].

F. Yang *et al.*, utilizaron el yoduro de magnesio (MgI₂) con éxito como dopante al 1,0% en perovskita MAPI preparada en una atmósfera de aire húmedo, el dopaje disminuyó el nivel de la banda de valencia, sin embargo, mostró un tamaño de grano de cristal aumentado y la formación de una película sin poros, por su parte el rendimiento de la célula solar se

incrementó del 14,2% de la célula solar sin dopaje al 17,8% [54]. P. Chen *et al.*, emplearon una estrategia simple que usa yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio como un aditivo multifuncional para modificar globalmente el proceso de deposición de dos pasos de la película de perovskita, la película de MAPI obtenida mostró una cristalización de alta calidad, microestructura de grano grande y se mejoró el PCE de las celdas solares del 12,6% de la célula de referencia al 15,6% [55]. M. Grätzel *et al.*, prepararon una película de perovskita de MAPbI₃ por spin coating con la solución precursora que contenía cloruro de 4-amonio de ácido butilfosfónico, el reactivo dopado actuó como un reticulante para reducir los defectos entre los granos vecinos en la capa de perovskita. El aditivo mejoró la eficiencia fotovoltaica del 8,8 al 16,7% y también mejoró su resistencia a la humedad [56]. X. Zhou *et al.*, emplearon un líquido iónico hidrofóbico funcionalizado con un grupo amino, el LI de hidrobromuro de 1-etilamina-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (ILPF₆), como monómero funcional para fabricar células solares de perovskita, en las condiciones optimizadas, el PCE mejoró del 10,08% al 13,01% dopando ILPF₆ en la película de perovskita [57].

Los artículos mencionados anteriormente indican que la incorporación de una pequeña cantidad de aditivos en la perovskita MAPI puede mejorar la eficiencia del dispositivo y la estabilidad a largo plazo, en algunos casos al promover las interacciones fuertes entre pares de electrones solitarios del aditivo de base de Lewis y átomos de Pb poco coordinados, formando canales conductores en películas de perovskita [57].

3.1. Cationes basados en imidazol

La formación de cationes que constituirán los líquidos iónicos puede llevarse a cabo por protonación con un ácido o bien cuaternización de una amina o fosfina, principalmente con un halogenuro de alquilo. Las reacciones de protonación se usan para la síntesis de sales, como ejemplo se tiene el nitrato de etilamonio, en el cual se adiciona ácido nítrico 3M a una disolución acuosa enfriada de etilamina, se limpia el producto obtenido calentando a 60 °C con vacío. Este método se emplea igualmente en la preparación de otras sales del mismo tipo, como en la síntesis de sales de bajo punto de fusión como cloratos, nitratos y tetrafluoratos de 1-alkilimidazolio con sustituyentes de larga longitud de cadena. En estos

casos se emplea un mínimo exceso de ácido y por lo general los productos obtenidos se encuentran cristalinos a temperatura ambiente [39].

Por su parte, la reacción de cuaternización indicada en la figura 21, consiste en polisustituir una amina hasta conseguir su cuaternización, mediante la reacción con un haluro de alquilo. Las ventajas presentadas en este método consiste en el costo bajo de los haloalcanos, el hecho de no necesitar temperaturas tan estrictas y que el uso de halogenuros de alquilo como agentes alquilantes en este tipo de reacciones tiene como ventaja la existencia de una amplia variedad de compuestos de este tipo disponibles comercialmente.

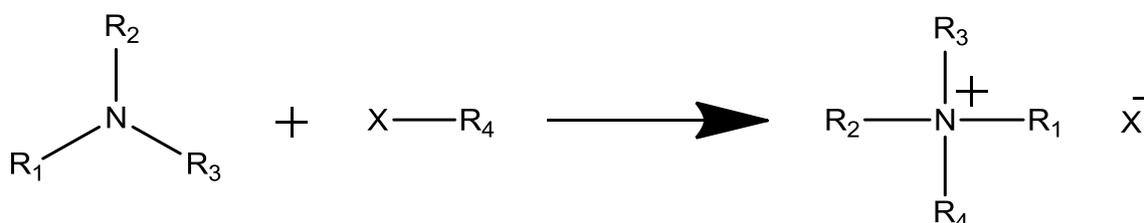


Figura 21. Reacción de cuaternización de una amina terciaria con un derivado de alquilo (Fuente: Creación propia).

Cabe mencionar que la reacción puede ser llevada a cabo empleando halogenuros de alquilo (R-X, X=Cl, Br, I), el uso depende de las necesidades específicas para su aplicación, tomando en cuenta la temperatura y tiempo de reacción, así como su reactividad, la cual decrece con el incremento de la longitud de cadena, así que los iodoalcanos son más reactivos que los cloroalcanos [58]. Los 1-alkilimidazoles son los productos más utilizados en la síntesis de líquidos iónicos, aunque entre los posibles candidatos igual se encuentran la piridina, isoquinoleína, 1-metilpirrolidina, entre otras.

Es sabido que la unión entre un catión basado en imidazolio o sulfonio con un anión complejo de haluro, genera un líquido iónico con una buena conductividad y propiedades de trabajo [48]. E. González Juárez *et al.*, exploraron diferentes estrategias para optimizar la película de MAPbI₃ y su rendimiento fotovoltaico mediante la incorporación del cation imidazolio (ImI⁺). El rendimiento fotovoltaico fue del 17 % y fue atribuido a una mejor calidad estructural de las películas [59].

Dentro de las aplicaciones se han empleado absorbentes de sílice modificada con imidazoles como fase estacionaria en cromatografía de intercambio iónico para la separación de una gran variedad de iones orgánicos, inorgánicos y muestras biológicas, observándose una elevada eficiencia de columna y buena resolución. Así mismo la implementación de imidazolios se ha realizado en estudios de solubilidad del amoniacó (NH_3) en LIs, donde se empareja con distintos aniones, como $[\text{PF}_6]^-$, cloruro (Cl^-) y $[\text{BF}_4]^-$, todo esto dando como resultado que la solubilidad del amoniacó en LIs era muy elevada, un estudio posterior completó los datos de solubilidad de NH_3 basándose en una serie de LIs utilizando imidazolio como catión y distintos aniones como el acetato ($[\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2]^-$), tiocianato ($[\text{SCN}]^-$) o el etilsulfato ($[\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4]^-$). Finalmente se observó que el aumento de la longitud de la cadena alquílica asociada a los cationes imidazolio favorecía ligeramente la solubilidad del amoniacó en líquidos iónicos [60].

En otro estudio se analizó la solubilidad, difusividad y permeabilidad de distintos compuestos hidrocarbonados de cadena corta en LIs basados en imidazolio, amonio y fosfonio, sugiriendo el empleo de membranas soportadas en LIs para su aplicación en separación de gases. A nivel industrial el proceso BASIL (Biphasic acid scavenging utilising ionic liquids) implementado por la compañía BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) en Ludwigshafen, Alemania, empleado para la obtención de alcoxifenilfosfinas, precursores utilizados en la producción de fotoiniciadores, originalmente se empleaba trietilamina para separar el ácido que se formaba en el transcurso de la reacción, originándose un subproducto, cloruro de etilamonio, actualmente se sustituye la trietilamina por el 1-metilimidazol, originándose como subproducto un líquido iónico, cloruro de 1-metilimidazolio, que se separa fácilmente de la mezcla de reacción, aumentando el rendimiento del proceso al 98% [60].

X. Deng *et al.*, en un artículo concluyen que los LIs muestran un gran potencial para mejorar las PSC para que sean más eficientes y estables. Para modular el crecimiento de cristales de perovskita, se deben aprovechar los LIs con grupos ricos en electrones (como el grupo amino, carboxilo y piridina). Para mejorar la estabilidad del dispositivo, se recomiendan cadenas de alquilo fluoradas que contienen los LIs hidrófobos, como bencimidazolio, triazolío. Para mejorar la transferencia de carga, el imidazolio con buenas propiedades de formación de película y alta conductividad puede ser una buena opción. Desafortunadamente, actualmente

no existe un criterio de selección general de LIs para su uso en PSC estables y de alta eficiencia. Aunado a esto la solución precursora de perovskita modificada con LIs y las interacciones entre los aniones de los líquidos iónicos apenas se han estudiado [61].

Siendo así que bajo estos antecedentes, en el presente trabajo se lleva a cabo la síntesis de un nuevo líquido iónico derivado de imidazolio y un LI con una amida en su cadena alquílica, ambos implementados en perovskita 2D para verificar la formación de una fase tetragonal, continuando con un estudio centrado en el efecto promovido en la estructura-propiedad de la perovskita 3D dopada, adicionada en la capa activa de una celda fotovoltaica.

CAPÍTULO 4

4. Desarrollo experimental

4.1. Equipo de trabajo

4.1.1. Equipo de síntesis para perovskitas 2D

La síntesis de perovskita 2D se lleva a cabo con la ayuda de las parrillas de agitación mostradas en la figura 22, una de ellas marca IKA, modelo C-Mag HS 7 y otra que lleva por nombre agitador magnético marca CIVEQ, modelo 78-1.



Figura 22. Parrillas de calentamiento y agitación: (A) Marca IKA, modelo C-Mag HS 7 y (B) Marca CIVEQ, modelo 78-1 (Fuente: Creación propia).

4.1.2. Equipo de síntesis para celda solar con perovskita 3D

La composición de una celda solar se efectúa dentro de una caja de acero inoxidable con tres guantes marca LC Technology Solutions Inc., (figura 23), teniendo en consideración la presencia de una atmosfera inerte, para evitar la degradación de los reactivos utilizados, de igual forma dentro de la caja se manipulan los equipos y materiales mediante tres guantes de neopreno. En el interior de la glove box se encuentran los siguientes equipos:

- Spin coater marca Ossila, con espacio para sustratos de 50 mm y 20 mm x 15 mm, como se observa en la figura 24 (A), este dispositivo es útil como apoyo para la deposición de películas delgadas sobre placas de vidrio con FTO, que conforman una celda solar.
- Una parrilla de calentamiento y agitación marca Scilogex, modelo MS-H280-pro, para la síntesis de los compuestos y el tratamiento térmico de las celdas solares, presentada en la figura 24 (B).



Figura 23. Caja de acero inoxidable con 3 guantes, marca LC Technology Solutions Inc., con bomba de vacío (Fuente: Creación propia).



(A)



(B)

Figura 24. Equipo dentro de la caja de guantes (A) Spin coater marca Ossila y (B) Parrilla de calentamiento y agitación marca Scilogex, modelo MS-H280-pro (Fuente: Creación propia).

El depósito del electrodo de plata se realiza en el interior de una caja con dos guantes de neopreno marca LC Technology Solutions Inc. Visualizado en la figura 25 (A), con un sistema de depósito de alto vacío y una rejilla, mostrados en la figura 25 (B) y figura 25 (C) respectivamente, en el anexo A se encuentran imágenes adicionales del mismo.

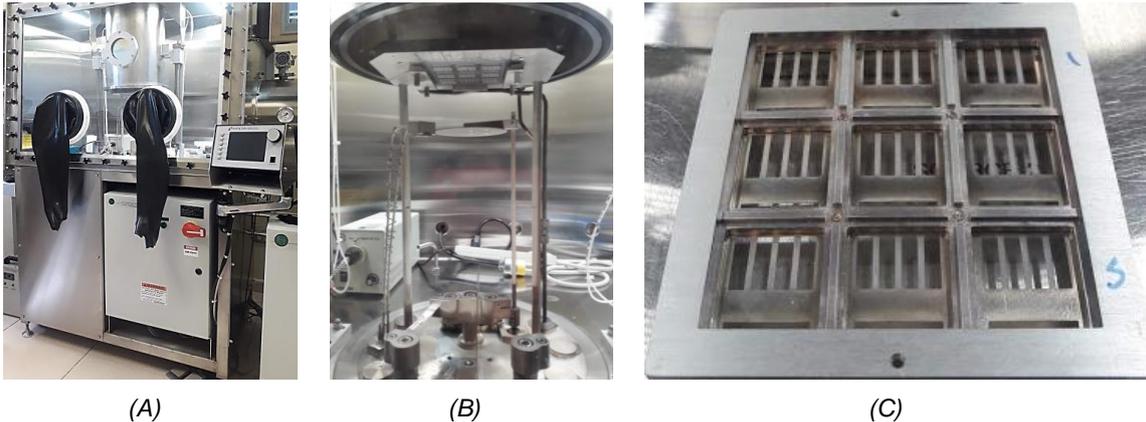


Figura 25. (A) Caja de guantes con un sistema recubridor por evaporación térmica con vacío marca LC Technology Solutions Inc., y un controlador de depósito de película delgada marca INFICON, modelo SQC-310. (B) Vista inferior de la cámara para depósito de plata y (C) Rejilla para sustratos (Fuente: Creación propia).

4.1.3. Técnicas y equipo de caracterización

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer la composición, estructura, proporciones de las fases individuales presentes y las transformaciones que sufre como consecuencia de una reacción química [62].

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, en la figura 26 se demuestra el momento en que un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de la difracción de rayos X (DRX), que solo se presenta si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, al cumplirse esta ley se obtiene en respuesta la interferencia constructiva,

que se conoce con el nombre de difractograma, el cual proporciona información para identificar y cuantificar los componentes presentes en los materiales, ya que cada material, elemento o compuesto tiene un patrón/difractograma único [63].

La Ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [63], como expone la ecuación 6 donde:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

- n : número entero
- λ : longitud de onda de los rayos X (nm)
- θ : ángulo de reflexión de los rayos X incidentes ($^{\circ}$)
- d : distancia entre planos de la red cristalina (nm)

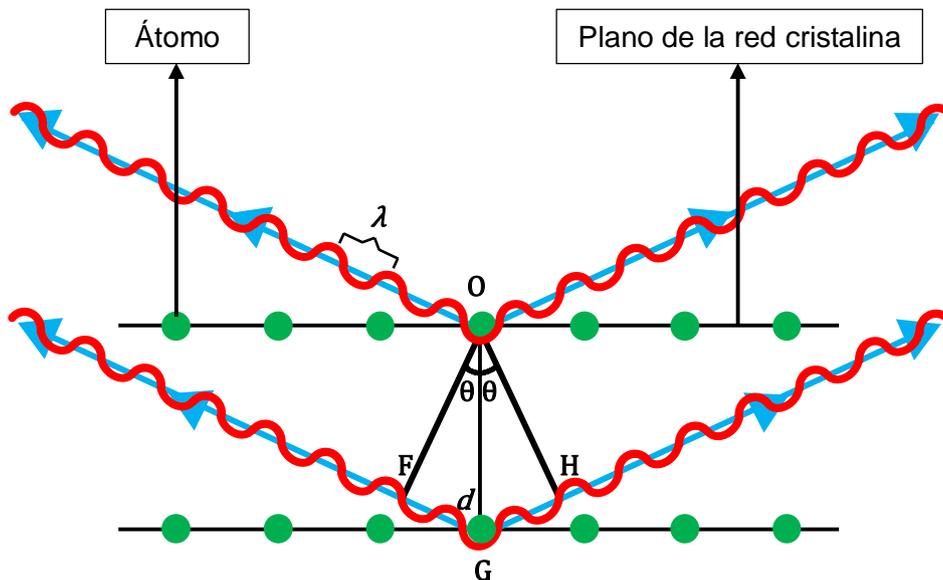


Figura 26. Esquema de la Ley de Bragg (Fuente: Creación propia).

En la figura 26 se presenta lo que pasa cuando dos haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden con un ángulo θ sobre un material, formando un frente de ondas. Ahora bien para que exista una reflexión es necesario que tras ésta, ambos haces sigan estando en fase, situación

que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente. Esta condición equivale a decir, que la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ), mismos que se observan a continuación en conjunto con el procedimiento para llegar a la Ley de Bragg, representada en la ecuación 7 [64].

$$\begin{aligned}n \lambda &= FG + GH & FG &= GH \\ \sin \theta &= \frac{FG}{d} & \sin \theta &= \frac{GH}{d} \\ FG &= d \sin \theta & GH &= d \sin \theta \\ n \lambda &= d \sin \theta + d \sin \theta \\ n \lambda &= 2 d \sin \theta & (7)\end{aligned}$$

En el actual trabajo se lleva a cabo la caracterización estructural mediante el análisis de la fase cristalina presente en la perovskita 2D con el difractor de rayos X marca Bruker, modelo D2 Phaser, ilustrado en la figura 27.



Figura 27. Difractor de rayos X, marca Bruker modelo D2 Phaser (Fuente: Creación propia).

La caracterización óptica de una celda solar se lleva a cabo mediante el análisis de eficiencia de conversión de energía, el cual se obtiene al someter una celda solar bajo un simulador solar marca Enlitech y un sistema de prueba IV para celdas solares marca Ossila, ambos

equipos se encuentran en el interior de una caja con dos guantes de neopreno marca LC Technology Solutions Inc. El procedimiento para la medición de eficiencia es practicado con un voltaje controlado por computadora, mientras que una fuente de corriente proporciona la diferencia de voltaje y la corriente a través del dispositivo, finalmente se obtiene una curva de corriente-voltaje, también llamada curva J-V. El algoritmo del programa utilizado calcula valores importantes como J_{SC} , V_{OC} , P_{MAX} , FF y PCE (%) [26].

4.1.4. Equipo auxiliar

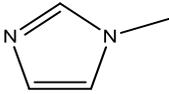
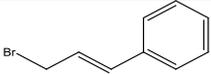
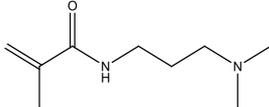
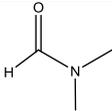
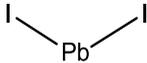
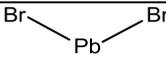
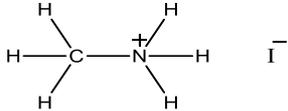
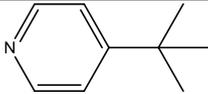
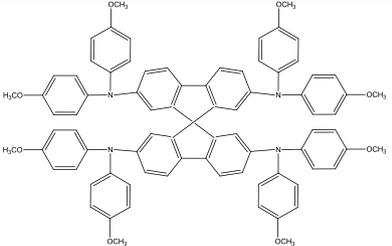
En la limpieza de sustratos conductores se utiliza la tina de baño ultrasónico marca BRANSON modelo 1800, este equipo mediante el uso de ondas de ultrasonido transmitidas hacia todo el tanque de limpieza, produce implosiones en el medio líquido, formando un fenómeno conocido como cavitación, eliminando cualquier impureza en el material.

Como equipo de limpieza adicional a los sustratos se usa un módulo UVO Cleaner de Jelight Company, el cual mediante un proceso de oxidación fotosensibilizado, en el que las moléculas contaminantes de resinas, aceites de piel humana, residuos de solventes de limpieza, aceites de silicona y fundente se excitan y/o disocian por la absorción de radiación UV de onda corta, formando así moléculas volátiles más simples que se desorben de la superficie [65].

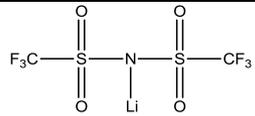
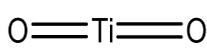
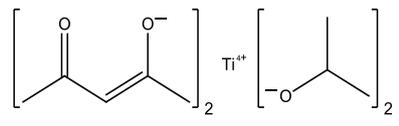
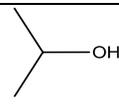
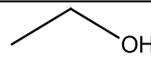
4.2. Reactivos, solventes y material.

En el presente proyecto se utilizaron materiales como sustratos conductores con una capa de FTO y una dimensión de 2.5 cm^2 , además de los reactivos y solventes siguientes: 1-metilimidazol, 3-bromo-1-fenil-1-propeno, N-[(3-Dimetilamino) propil] metacrilamida, yoduro de plomo, yoduro de metilamonio, 4-tercbutilpiridina, Spiro-OMeTAD, bis(trifluorometano)sulfonamida, pasta de titanio, entre otros que se encuentran desglosados en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos y solventes para una celda solar.

Reactivo o solvente	Marca	Pureza	Fórmula
1-Methylimidazole	Sigma-Aldrich	99 %	
3-Bromo-1-phenyl-1-propene	Sigma-Aldrich	97 %	
N-[3-(Dimethylamino)propyl] methacrylamide, (DMAPMA)	Sigma-Aldrich	99 %	
Hydrobromic acid, (HBr)	Sigma-Aldrich	48 %	H—Br
Acetonitrile	Meyer	99.5 %	
Dimethylformamide, (DMF)	Sigma-Aldrich	99 %	
Dimethyl sulfoxide, (DMSO)	Sigma-Aldrich	99.9 %	
Lead (II) iodide, (PbI ₂)	Sigma-Aldrich	99 %	
Lead (II) bromide, (PbBr ₂)	Sigma-Aldrich	99 %	
Methylammonium iodide, (MAI)			
4-tert-Butylpyridine, (TBP)	Sigma-Aldrich	98 %	
2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene, (Spiro-OMeTAD)	Sigma-Aldrich	99 %	

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Lithium salt bis(trifluoromethane) sulfonamide, (LiTFSI)	Sigma-Aldrich	99.5 %	
Dyesol(R) 18NR-AO, Titania Paste, (m-TiO ₂)	Sigma-Aldrich		
Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), Ti(acac) ₂ OiPr ₂ , (c-TiO ₂)	Sigma-Aldrich	75 %	
Isopropyl alcohol	Sigma-Aldrich	97 %	
Ethyl alcohol, (Ethanol)	Sigma-Aldrich	96 %	

4.3. Metodología de trabajo

El presente proyecto se desarrolló en el Centro de Investigación en Química Aplicada, Unidad Monterrey (CIQA-Monterrey), en la primera etapa se llevó a cabo la síntesis por autoensamblaje y caracterización de perovskita 2D, para su aplicación en celdas solares con los siguientes aditivos: metilimidazol con 3-bromo-1-fenil-1-propeno y DMAPMA, etiquetados como LI-1 y LI-2 respectivamente. La segunda etapa se efectuó en el Laboratorio de materiales II Conversión y Almacenamiento de Energía en la División de Estudios de Posgrado, FCQ, UANL, se incorporaron los líquidos iónicos en la estructura de una perovskita 3D en este caso MAPI, para analizar su efecto en la estructura-propiedad y su aplicación en las celdas solares, las cuales se basaron en la estructura de la figura 28: FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPI-LI/Spiro-OMeTAD/Ag.

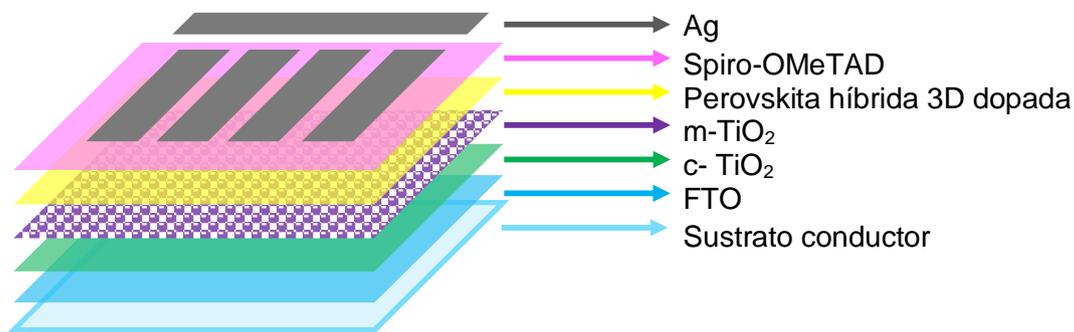


Figura 28. Estructura de celda solar sintetizada en el presente trabajo (Fuente: Creación propia).

4.3.1. Preparación de sustratos

En la fabricación de las celdas solares, para el actual trabajo se utilizan vidrios con una capa de FTO y un área de 2.5 cm^2 , estos se lavan en una solución de agua destilada con Hellmanex al 2% durante 10 minutos en baño ultrasónico, mismo que se representa en la figura 29 (A), terminado el tiempo se lavan con agua destilada y se secan con aire seco, se repite el proceso con alcohol isopropílico, finalmente se colocan en el equipo UVO Cleaner por 10 min, para eliminar cualquier residuo orgánico. Terminada la limpieza de los sustratos se procede a la deposición de las diferentes capas. Para ello se debe delimitar el área de deposición del electrodo de plata, que se muestra en la figura 29 (B), se cubre cada sustrato conductor con cinta kapton (resistente a los ácidos) como se indica en la figura 29 (C).

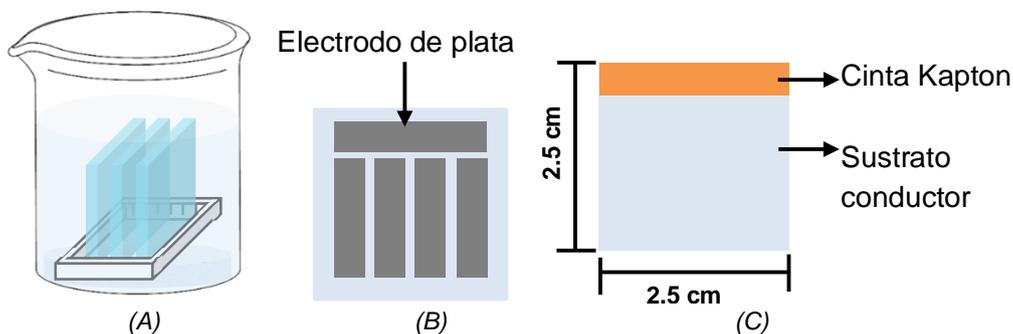


Figura 29. Especificaciones de los sustratos (A) Limpieza de sustratos, (B) Zona del electrodo de plata y (C) Cinta kapton (Fuente: Creación propia).

A continuación, se procede a la fabricación y deposición de cada capa que compone la celda solar, dicha deposición se describe en la figura 30, cabe mencionar que todo el proceso se realiza dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada, en el anexo A se encuentran ilustraciones adicionales.

La primer película es la capa compacta conductora de electrones (ETL), para su preparación se agregan $120 \mu\text{L}$ de bis (acetilacetato) de diisopropóxido de titanio disueltos en 2.4 ml de alcohol isopropílico y se deja en agitación constante durante dos horas sobre la parrilla de agitación. A los sustratos limpios se adicionan $160 \mu\text{L}$ de la solución ETL por la técnica de centrifugación spin coating a 3000 rpm durante 60 segundos, consecutivamente se le da un tratamiento térmico a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos y finalmente se sinterizan a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

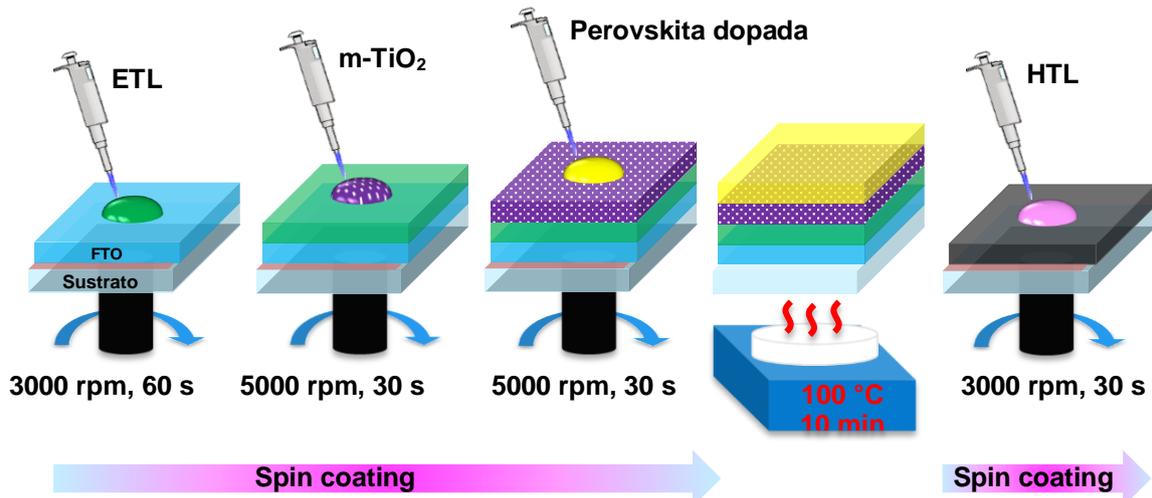


Figura 30. Deposición de una celda solar con estructura FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPI/Spiro-OMeTAD/Ag (Fuente: Creación propia).

La segunda película es la capa mesoporosa, la cual evita las recombinaciones del par electrón–hueco, para ello se diluye 234 mg de Titania paste en 2.4 ml de etanol, dejándose en agitación por 2 horas. Posteriormente, sobre la capa compacta aplicada anteriormente se deposita 160 μ L de la solución de TiO₂ por spin coating a 5000 rpm durante 30 segundos, a continuación, los sustratos se colocan en tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos y nuevamente se sinterizan a 450 °C por 30 minutos.

4.3.2. Síntesis de perovskita 2D

a) Perovskita 2D/LI-1

La formación de la primera perovskita 2D inicia con la síntesis del LI-1, donde se pesan 100 mg de metilimidazol y 240 mg de 3-bromo-1-fenil-1-propeno en relación molar (1:1), después se mezclan en un vial sobre la parrilla de agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, la síntesis de la perovskita 2D se efectúa con una proporción molar 1:2 del LI-1 y bromuro de plomo respectivamente, para ello se pesan 100 mg de PbBr₂ y 152 mg del LI-1 disueltos en una solución 70:30 de acetonitrilo y ácido bromhídrico, estando en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. La estructura de la perovskita formada se muestra en la figura 31 (A).

a) Perovskita 2D/LI-2

Para la síntesis de la segunda perovskita 2D primero se pesan 99 μL de LI-2, y 100 mg de PbBr_2 , con una proporción molar 2:1 respectivamente, se disuelven en una solución 70:30 de acetonitrilo y ácido bromhídrico, en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. La perovskita mencionada se observa en la figura 31 (B).

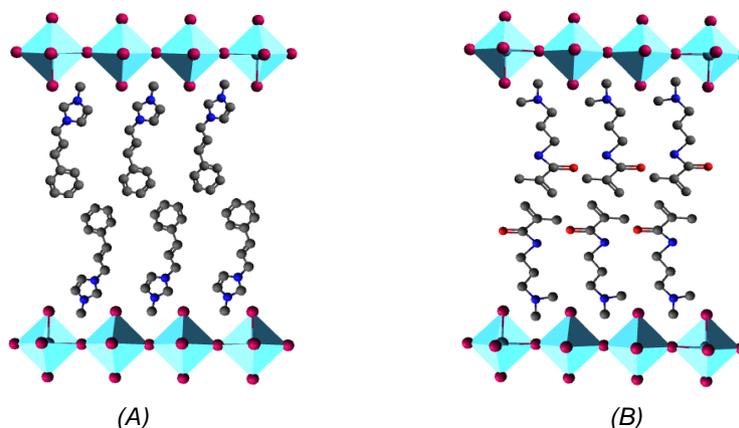
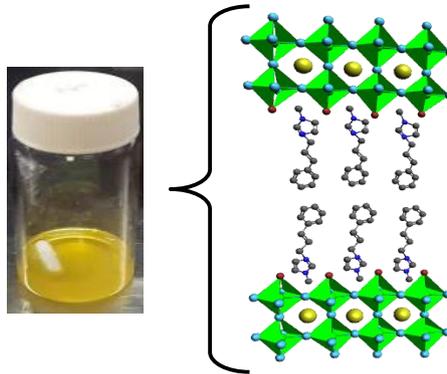
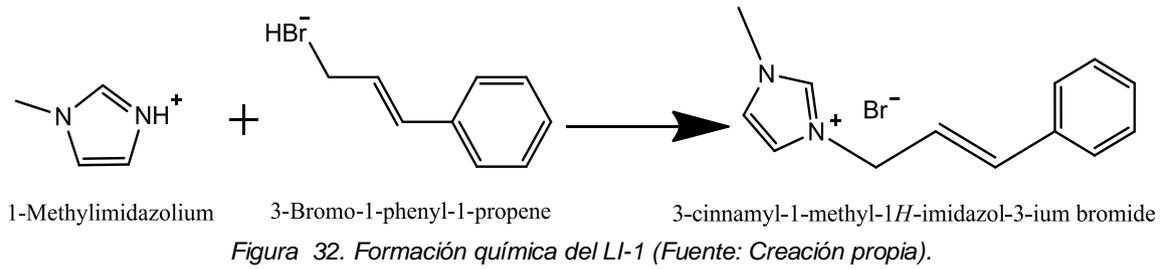


Figura 31. Perovskitas: (A) 2D/LI-1 y (B) 2D/LI-2 (Fuente: Creación propia).

4.3.3. Síntesis y deposición de perovskita 3D

a) Perovskita 3D/LI-1

La síntesis de MAPI se realiza con una proporción molar 1:1 de yoduro de metilamonio y yoduro de plomo respectivamente, para ello se pesan 962 mg de PbI_2 y 333 mg de MAI, se disuelven en una solución 80:20 de DMF/DMSO, se deja en agitación a 60 $^{\circ}\text{C}$ y 500 rpm, durante 30 min. Para la adición del LI-1 se pesan 100 mg de 1-metilimidazol y 240 mg de 3-bromo-1-fenil-1-propeno en relación molar 1:1, se mezclan en un vial sobre la parrilla de agitación a temperatura ambiente, la reacción de síntesis se muestra en la figura 32. La síntesis de perovskita 3D dopada se lleva a cabo al mezclar 4.12 mg de LI-1 y 555 μL de MAPI preparada anteriormente, a 60 $^{\circ}\text{C}$ y 400 rpm, se ilustra el resultado de la solución en la figura 33.



b) Perovskita 3D/LI-2

Para el desarrollo de la segunda perovskita híbrida 3D, se lleva a cabo otra síntesis de MAPI con una proporción molar 1:1, para ello se pesan 867 mg de PbI_2 y 300 mg de MAI, se disuelven en una solución 80:20 de DMF/DMSO, estando en agitación a 60 °C y 500 rpm, durante 30 min. Para el dopaje con LI-2, cuya estructura se observa en la figura 33 (A), se mezclan 3 μL de este con 555 μL de MAPI preparada anteriormente, ambos se agitaron a 400 rpm a 60 °C en la parrilla de calentamiento, mostrado en la figura 34 (B).

c) Deposición de perovskita 3D dopada

La deposición se realiza por la técnica de spin-coating a 5000 rpm por 30 s, se depositaron 185 μL de la solución de perovskita, a los 6 s de iniciar la rotación se agregaron 650 μl de clorobenceno como co-disolvente, por último se les dio un tratamiento térmico a 100 °C por 10 min.

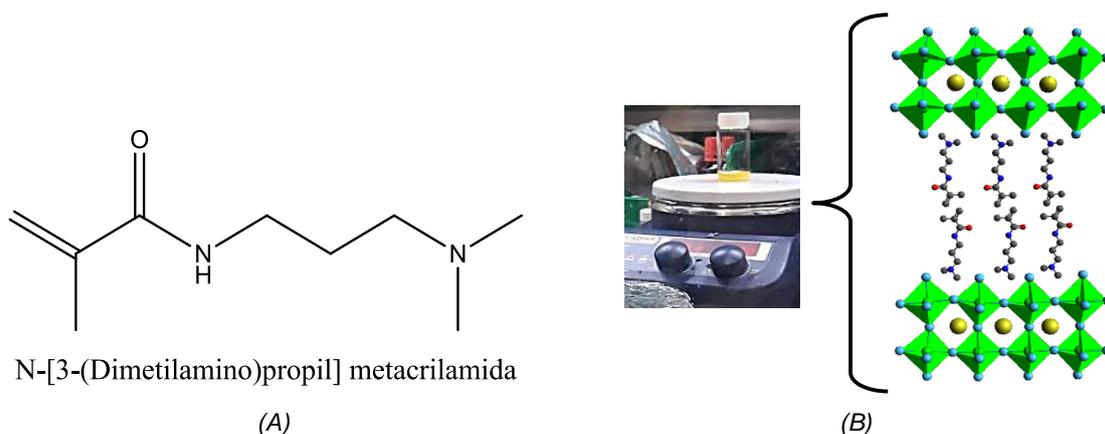


Figura 34. Estructura de (A) LI-2 y (B) perovskita híbrida 3D/LI-2 (Fuente: Creación propia).

d) Capa transportadora de huecos

Para la HTL se utiliza Spiro-OMeTAD, del cual se pesaron 79.2 mg, se disolvió en 960 μL de clorobenceno y se realizó un dopaje con 21.6 μL de 4-terbutilpiridina y 15 μL de la sal de Litio bis (trifluorometano) sulfonimida (500 mg/ml en acetonitrilo). Se midieron 85 μL y se depositaron a 3000 rpm por 30 segundos.

e) Electrodo de plata

Para el depósito del electrodo de plata, los sustratos se colocan en una rejilla dentro de la caja de guantes, la rejilla se coloca en el sistema recubridor donde se depositan 80 nm de plata con un rango de 0.8 A/s, regulado por el controlador para deposición de capa delgada.

CAPÍTULO 5

5. Resultados y discusiones

5.1. Caracterización estructural

La caracterización estructural de los compuestos con perovskita 2D etiquetados como LI-1 y LI-2 se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), usando la radiación $Cu-K\alpha$: (1.54184 Å), con la finalidad de asociar el patrón de picos característicos obtenidos de cada celda solar con una estructura tipo perovskita 2D.

La perovskita 2D/LI-1 demostró un arreglo tetragonal de acuerdo con el difractograma de la figura 35 y los parámetros obtenidos del mismo, mostrados en la tabla 2, los cuales concuerdan con la literatura, así como sus respectivos índices de Miller [66]. De igual forma se comparan los resultados de la perovskita con el difractograma del precursor utilizado, $PbBr_2$, donde se pueden descartar posibles impurezas.

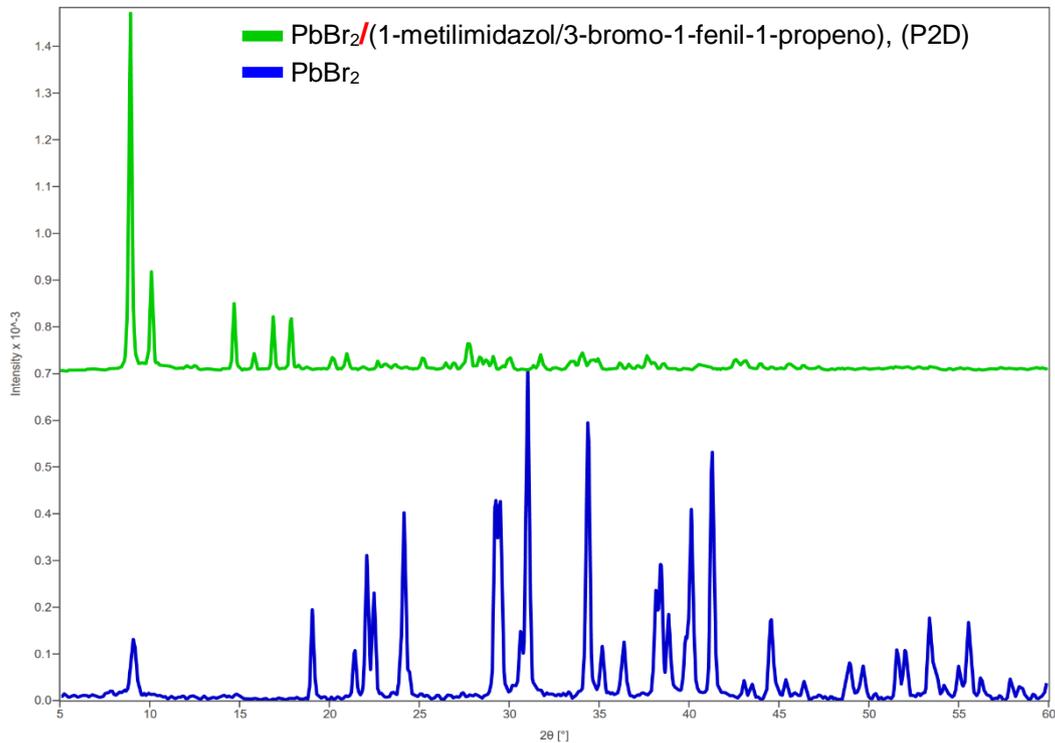


Figura 35. Difractogramas de perovskita 2D con $PbBr_2$ /LI-1 y $PbBr_2$.

Tabla 2. Picos característicos de perovskita 2D con PbBr₂/LI-1

Pico	2θ (°)	d (nm)
1	8.93	9.9047
2	10.12	8.7443
3	14.68	6.0328
4	27.61	3.228
5	31.65	2.8251
6	43.1	2.0965

De acuerdo con los datos de la tabla 3, obtenidos a partir del patrón DRX de la perovskita 2D/LI-2, se observa que se logró obtener la perovskita tetragonal pero su señal es mínima [50], donde el pico más importante a considerar se encuentra antes de 10°, que se traduce como la distancia interplanar de las capas inorgánicas de la perovskita, mismo que se muestra en la figura 36 en los difractogramas con un análisis comparativo entre el monocristal obtenido de la perovskita de LI-2, el precursor PbBr₂ y la perovskita 2D LI-2. Como información adicional en el anexo B, se encuentran los datos obtenidos del difractograma del monocristal mencionado.

Tabla 3. Picos característicos de perovskita 2D con PbBr₂/LI-2.

Pico	2θ (°)	d (nm)
1	7.74	11.4220
2	10.30	8.5895
3	10.57	8.3674
4	15.6	5.6771
5	23.55	3.774
6	31.4	2.8465

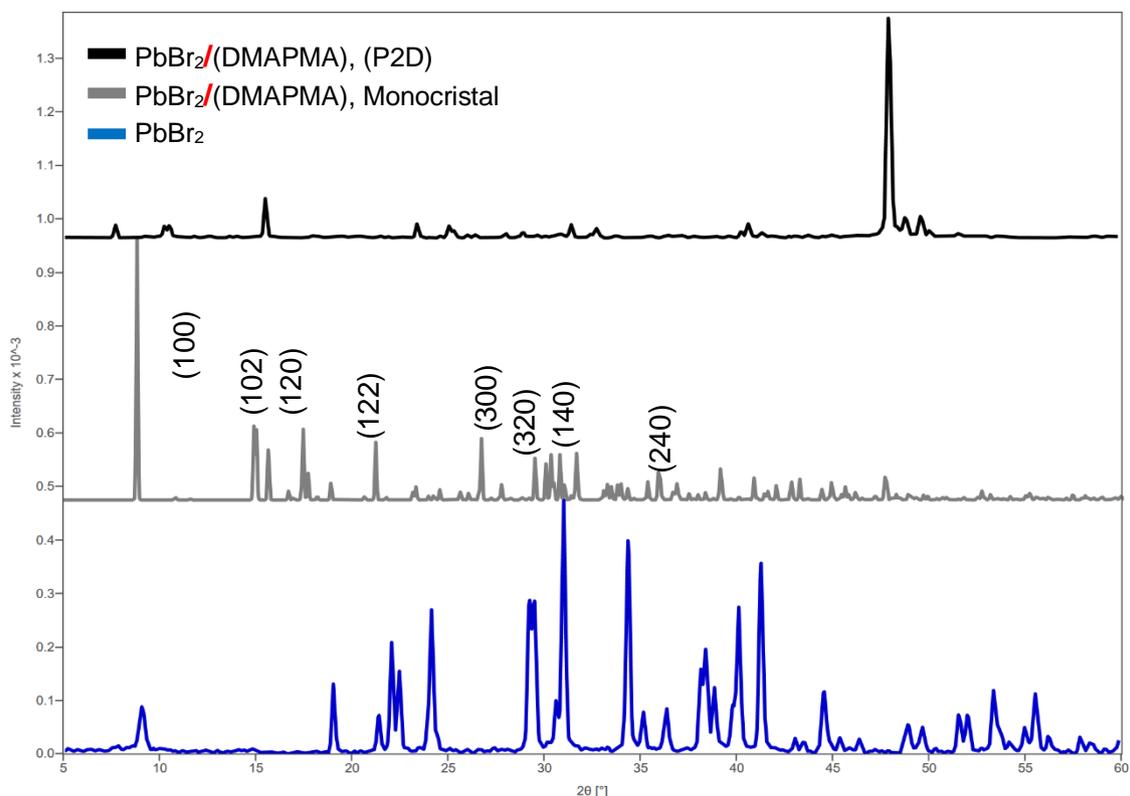


Figura 36. Difractogramas de perovskitas 2D: monocristal de $\text{PbBr}_2/\text{LI-2}$, $\text{PbBr}_2/\text{LI-2}$ y PbBr_2 .

Como ya se mencionó fue posible obtener un monocristal de la perovskita 2D/LI-2, adecuado para su difracción mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal (por sus siglas en inglés, SCXRD), resultado de ello en la figura 37 es posible observar los poliedros formados por medio de los átomos de plomo (esferas verdes), rodeados de 6 átomos de bromo (esferas rojas) cada uno. Los fragmentos orgánicos derivados del LI se posicionan en las cavidades formadas por 4 de estos poliedros, y se mantienen a través de interacciones electrostáticas entre átomos del grupo amonio (esferas azules) y los halógenos circundantes. En el anexo B se encuentra información adicional del monocristal.

También fue posible notar que el LI se fragmentó en la parte de la amida, a pesar de que este grupo es el menos reactivo de los derivados de ácido carboxílico, debido a que el carácter hidrofílico del carbono del grupo carboxilato se encuentra disminuido por la cesión de densidad electrónica del nitrógeno, es posible observar esta reacción en condiciones ácidas o básicas a altas temperaturas. En este caso la presencia de ácido bromhídrico en el medio

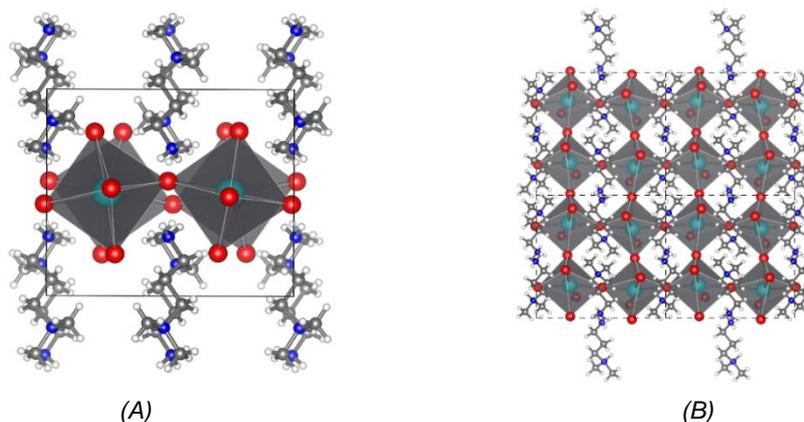


Figura 37. Estructura del monocristal de $PbBr_2/LI-2$ (Obtenida del CIF por medio del programa VESTA) [67].

de cristalización, sumado al hecho de que la polimerización del grupo metacrilato posiblemente permitió que este proceso se llevara a cabo a baja temperatura, como se muestra en la figura 38.

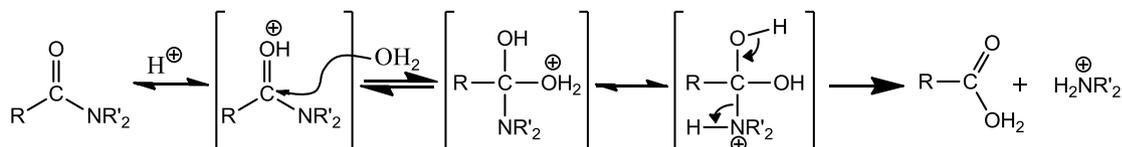


Figura 38. Mecanismo de reacción de ruptura de amidas en medio ácido (Fuente: Creación propia).

Algo que es interesante y no se ha podido determinar, es si este proceso sucede antes o después de la formación de la perovskita, en cuyo caso sería interesante debido a que se trataría de una reacción post sintética, ya que el espacio confinado y compacto dentro de las capas inorgánicas de las perovskitas proporciona un entorno que es único y diferente del entorno solvatado encontrado en reacciones orgánicas en solución [68].

Aunque el análisis de los resultados muestra los picos de una fase tetragonal con el LI-2, es poca evidencia de la formación de un arreglo tipo perovskita 2D entre LI-2 y $PbBr_2$, en este sentido, se realizó la síntesis utilizando PbI_2 como precursor. La tabla 4 resume los principales parámetros asociados a la perovskita sintetizada [69]. Los resultados de la figura 39 muestran la formación de una perovskita 2D tetragonal.

Tabla 4. Picos característicos de perovskita 2D con $PbI_2/LI-2$.

Pico	2θ (°)	d (nm)
1	9.66	9.1542
2	10.14	8.7280
3	14.6	6.0611
4	24.31	3.6589
5	31.66	2.8234
6	43.18	2.0933

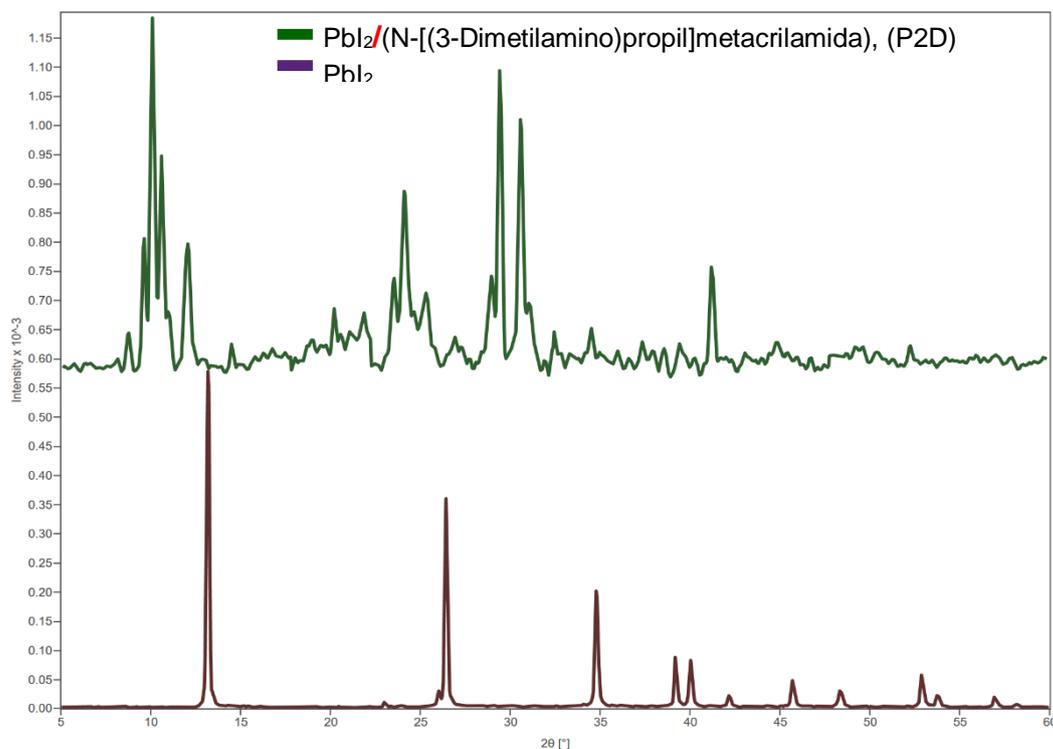


Figura 39. Difractogramas de perovskita 2D con $PbI_2/LI-2$ y PbI_2 .

Debido a la alta eficiencia que la celda solar con perovskita 3D/LI-2 muestra en estudios que se detallarán más adelante, se procedió a realizar un análisis estructural, esto con la finalidad de identificar la fase tetragonal, los resultados obtenidos de los picos característicos se indican en la tabla 5. Por su parte el difractograma de la figura 40 muestra el análisis

comparativo de la perovskita 3D/LI-2 con el precursor PbI_2 . Todo señala que aunque exista la presencia de alguna ligera impureza, no se ve afectado de manera significativa su rendimiento, ya que incluso en los dispositivos citados en la literatura con un rendimiento elevado, llegan a tener imperfecciones [70].

Tabla 5. Picos característicos de perovskita 3D con MAPI/LI-2.

Pico	2θ (°)	d (nm)
1	9.32	9.4938
2	11.88	7.4503
3	14.58	6.0768
4	24.09	3.6946
5	30.92	2.89
6	40.82	2.2088

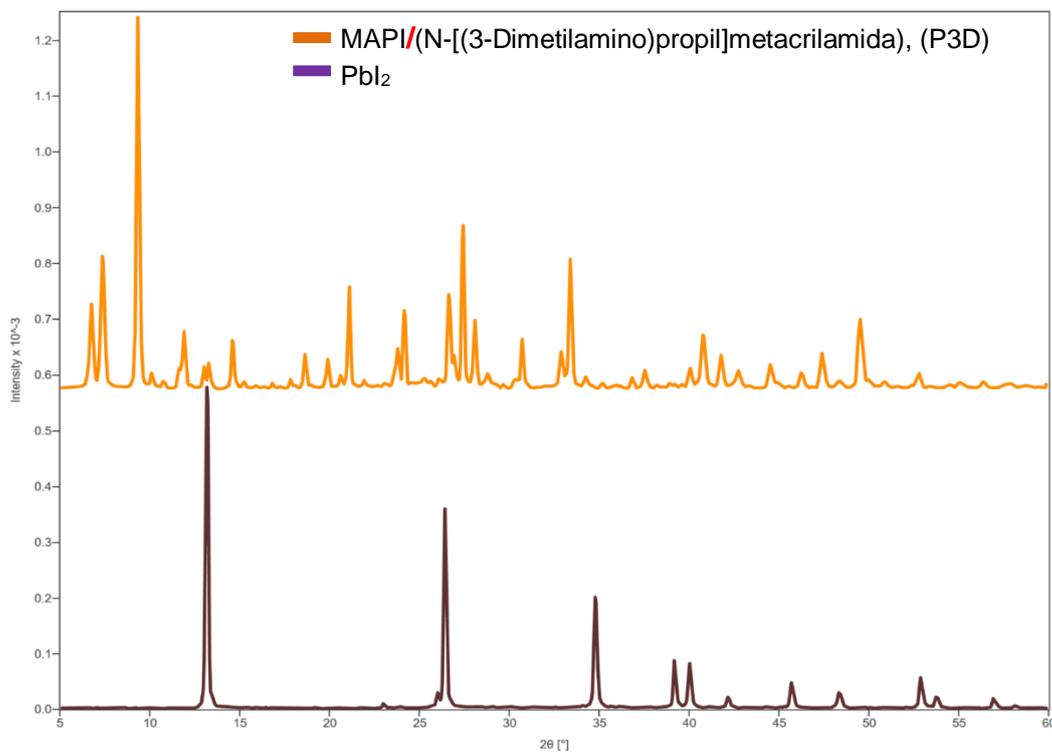


Figura 40. Difractogramas de perovskita 3D con MAPI/LI-2 y PbI_2 .

5.2. Caracterización opto-electrónica

En el presente trabajo se fabricaron celdas solares, como se aprecia en la figura 41 a partir de la perovskita 3D conocida comúnmente como MAPI y la adición de los líquidos iónicos metilimidazol/3-bromo-1-fenil-1-propeno (LI-1) y DMAPMA (LI-2). Dichos dispositivos fueron caracterizados opto-electrónicamente para analizar el efecto que generan los líquidos iónicos en el MAPI, para ello se utiliza un sistema con una lámpara de halógeno que entrega una potencia de 1000 W/m^2 que simula la intensidad de la luz solar, con una área de estudio de 0.065 cm^2 .

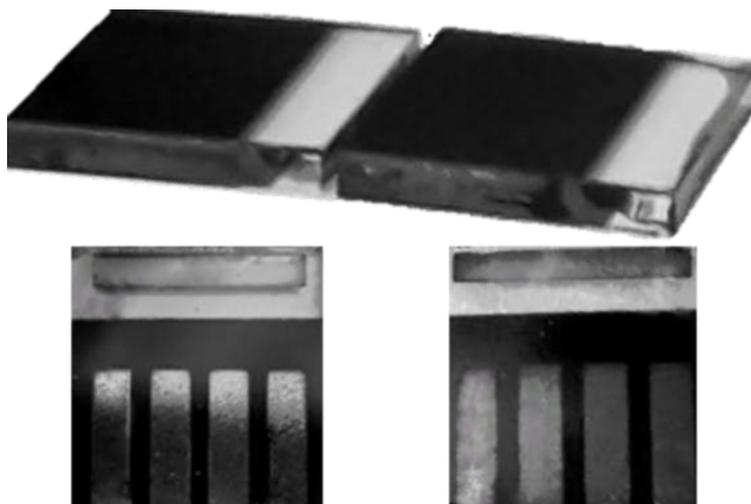


Figura 41. Celdas solares sintetizadas en el actual proyecto (Fuente: Creación propia).

Inicialmente, se preparó una celda estándar de MAPI con el objetivo de validar las eficiencias obtenidas cuando se incorporan cada uno de los líquidos iónicos. La configuración de la celda estándar de MAPI fue la siguiente: FTO/TiO₂-c/TiO₂-m/MAPI/Spiro-OMeTAD/Ag. Los líquidos iónicos LI-1 y LI-2 se incorporaron en la solución de MAPI, ambos de manera independiente. La configuración de la celda con LI-1 y LI-2 fue la siguiente respectivamente: FTO/TiO₂-c/TiO₂-m/MAPI-LI-1 /Spiro-OMeTAD/Ag y FTO/TiO₂-c/TiO₂-m/ MAPI-LI-2/Spiro-OMeTAD/Ag.

Para un correcto análisis de las mediciones de eficiencia, se realizó una calibración con una celda solar de silicio (Si) comercial como referencia, la cual entrega una eficiencia del 4%. La tabla 6 muestra los datos fotovoltaicos obtenidos de dicho dispositivo y en la figura 42 se observa la curva J-V.

Tabla 6. Parámetros obtenidos de la celda solar de silicio.

CS	PCE (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
Silicio	3.5	47.2	585.3	12.7

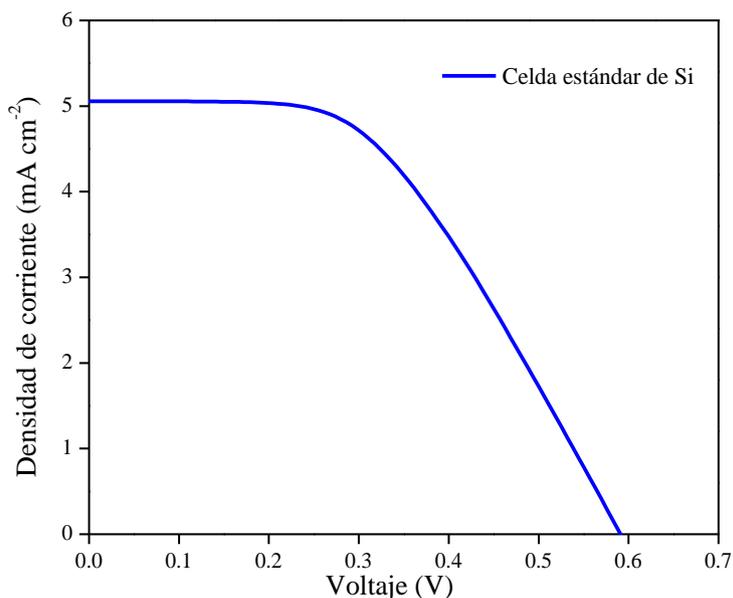


Figura 42. Curva J-V de la celda solar de silicio.

El sistema híbrido orgánico-inorgánico de MAPI ha sido bastante estudiado como material foto absorbedor para la fotogeneración de las especies con carga para llevar a cabo el efecto fotovoltaico por lo que su aplicación en celdas solares es relativamente sencilla. Sin embargo, problemas asociados con la estabilidad siguen siendo un reto para llevar a cabo su comercialización. Por su parte, se caracterizaron dos celdas solares estándar de MAPI, la tabla 7 resume los parámetros obtenidos y la figura 43 muestra la curva J-V.

Tabla 7. Parámetros obtenidos de las celdas solares estándar (MAPI).

CS	PCE (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
Celda 1	17.5	62.4	949.7	29.4
Celda 2	16.7	59.4	944.8	29.7

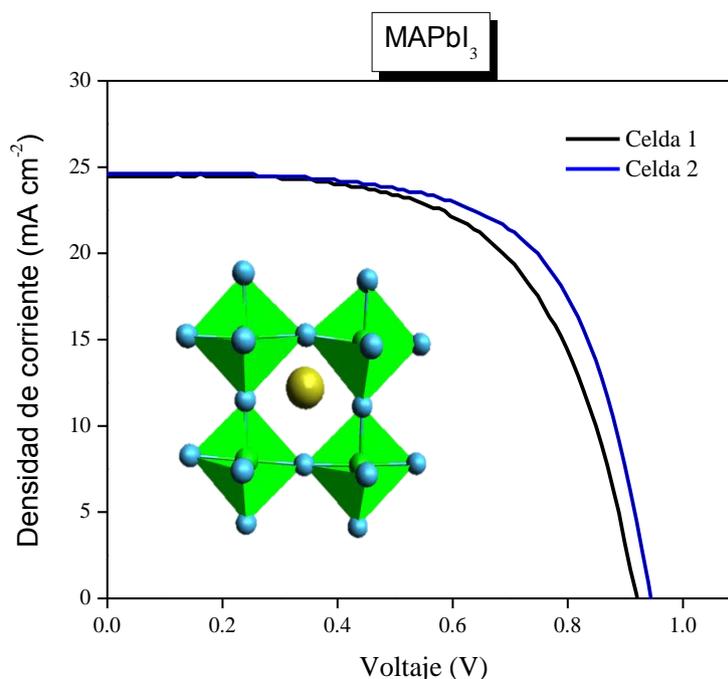


Figura 43. Curva J-V de las celdas solares estándar con MAPI.

El Laboratorio de Materiales II de la FCQ cuenta con una metodología para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos a partir de MAPI con un eficiencia de 14 %, en este trabajo se logró emular los parámetros para este sistema. Sin embargo, el mejor resultado fue del 17.5% con un FF=62.4 %, un V_{OC} = 949.7 mV y una J_{SC} =24.8 mA/cm². Estos resultados permitieron validar las mediciones obtenidas cuando los LIs se incorporan en la capa activa de la celda.

Es importante mencionar que la introducción de diferentes cationes dentro de la estructura 3D de perovskita puede tener varios efectos en su composición y propiedades, dependiendo de la forma en que incorpora la molécula, el tipo, tamaño y características particulares de dicha molécula, además de la concentración y condiciones de deposición.

El LI-1 se adicionó en la perovskita 3D MAPI y se fabricaron dos dispositivos fotovoltaicos. La tabla 8 resume los parámetros obtenidos y la figura 44 muestra la curva J-V. Los resultados muestran una disminución en el voltaje de circuito abierto y en la densidad de corriente con respecto a la perovskita original. Esto puede ser atribuido a la calidad de la película que se formó cuando se adicionó el LI-1. Una de las claves del éxito de una eficiencia de conversión de alto rendimiento es optimizar la calidad de las películas de MAPI.

Tabla 8. Parámetros obtenidos de las celdas solares con MAPI/LI-1.

CS	PCE (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
Celda 1	1.8	34.5	694.6	7.5
Celda 2	2.8	40.2	732.5	9.4

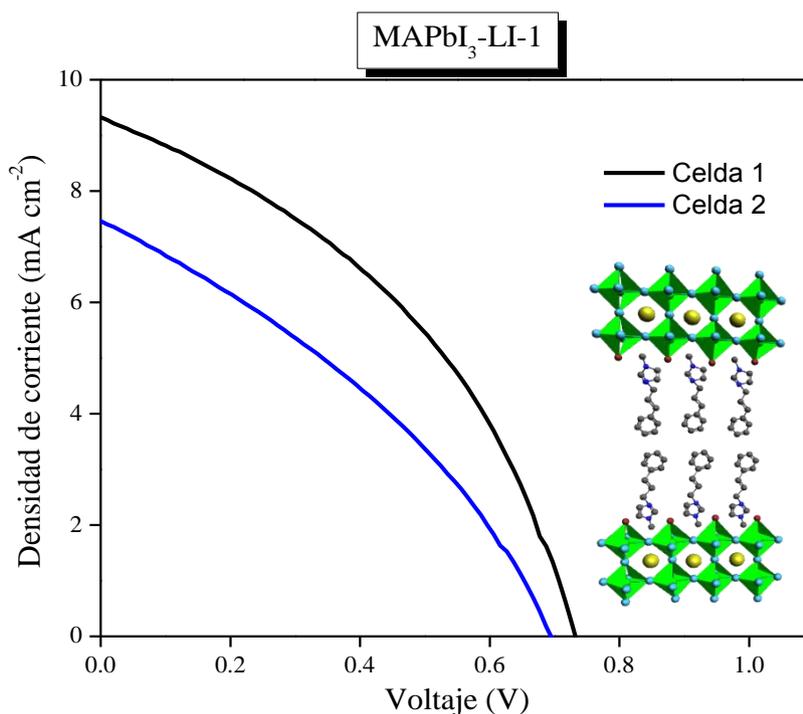


Figura 44. Curva J-V de las celdas solares con MAPI/LI-1.

Hay una serie de pasos termodinámicos y cinéticos (deposición de átomos, difusión, nucleación y crecimiento) en el proceso de cristalización. A pesar de que el análisis de LI-1

por DRX confirmó la estructura 2D, ésta no se incorporó de manera óptima en la estructura 3D de MAPI. Una de las posibles causas es que el doble enlace de la cadena alquílica de LI-1 le proporciona mayor rigidez que impide una adecuada orientación para incorporarse. Además durante la síntesis se observó un elevado nivel de polimerización del LI-1, lo cual puede generar una capa aislante que impide el libre paso de los huecos hacia el cátodo de la celda solar. Finalmente, la mayor eficiencia en obtenida con LI-1 fue del 2.8%.

Otro de los estudios fue la incorporación de LI-2 en la solución de perovskita MAPI. Los resultados se muestran en la tabla 9 y la figura 45 muestra la curva J-V obtenida. Es apreciable que la incorporación de LI-2 fue mucho mejor que LI-1. La mayor eficiencia alcanzada con LI-2 fue del 12.1 % debido al incremento tanto en el Voc como en la Jsc con 921.7 mV y 23.1 mA/cm² respectivamente.

Tabla 9. Parámetros obtenidos de las celdas solares con MAPI/LI-2.

CS	PCE (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
Celda 1	10.4	53.3	900.3	21.7
Celda 2	12.1	56.7	921.7	23.1

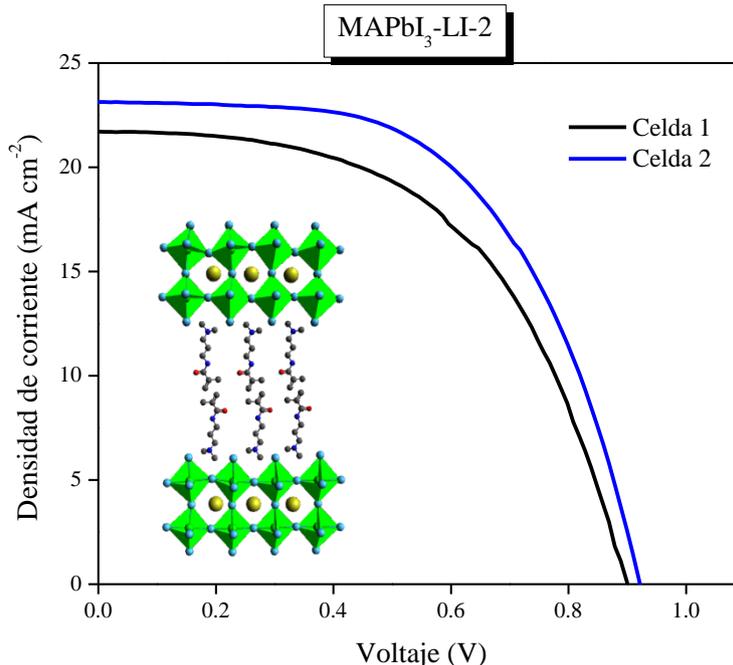


Figura 45. Curva J-V de las celdas solares con MAPI/LI-2.

Estos resultados se pueden atribuir a que la capa de LI-2 generada es de menor grosor que permite la obtención de una película más uniforme lo que trasluce en una mayor recolección de los portadores de carga, evitando la recombinación y en consecuencia mejora la eficiencia. Finalmente, la tabla 10 resumen las mejores eficiencias de cada uno de las variables que se realizaron en este estudio, además de la curva J-V en la figura 46, donde se aprecia en mayor medida la diferencia en sus eficiencias, denotando a su vez que entre más semejanza tenga la curva a un cuadrado mayor es el PCE, al contrario si es más recta.

Tabla 10. Eficiencias más altas de celdas solares sintetizadas en el actual escrito.

Capa activa	PCE (%)	FF (%)
MAPI	17.5	62.4
MAPI/LI-1	2.8	40.2
MAPI/LI-2	12.1	56.7

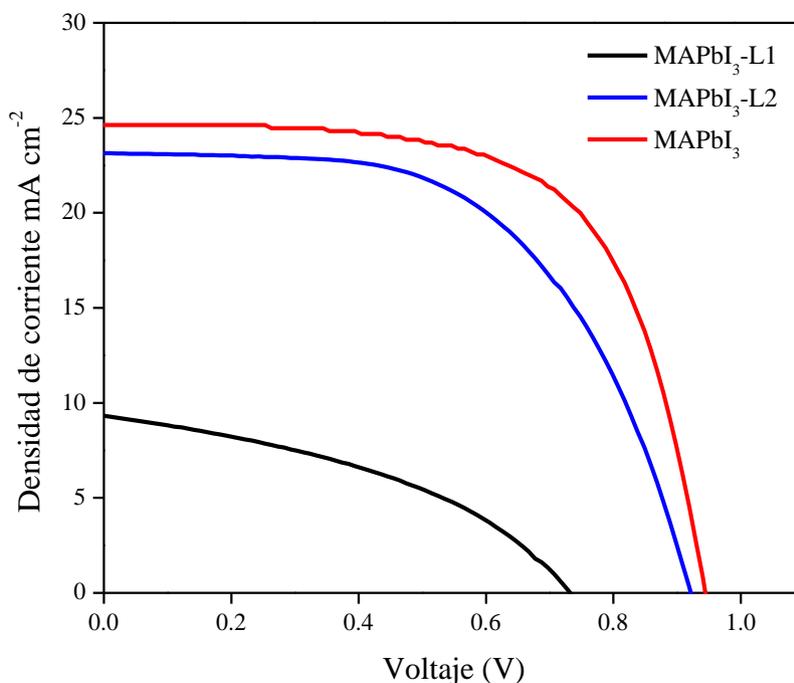


Figura 46. Curva J-V de las celdas solares con MAPI, MAPI/LI-1 y MAPI/LI-2.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis del compuesto “metilimidazol/3-bromo-1-fenil-1-propeno” para el LI-1 y el uso de “N-[(3-Dimetilamino) propil] metacrilamida” como el LI-2, los cuales se implementaron en el dopaje de perovskita 2D y 3D MAPI mediante el método de autoensamblaje, para su aplicación en celdas solares con la finalidad de aumentar su eficiencia.

En primer lugar, en la caracterización estructural de perovskita 2D, se observó la fase tetragonal con PbBr_2 como precursor para el LI-1 y para el LI-2 se realizaron dos pruebas, una con PbBr_2 y PbI_2 , dado que al utilizar el primer precursor la respuesta no fue concluyente, por su parte el segundo precursor demostró una respuesta satisfactoria de perovskita tetragonal. Igualmente se obtuvo un monocristal de la perovskita 2D/LI-2, lo que permitió observar la fragmentación dentro del líquido iónico en la parte de la amida, esto se asume por la presencia de ácido bromhídrico en el medio de cristalización y la polimerización del grupo metacrilato, que a su vez permitió llevar a cabo el proceso a baja temperatura.

En segundo lugar y como respuesta a la pregunta de investigación, después de la validación de la perovskita 3D dopada con los líquidos iónicos fue implementada en dispositivos fotovoltaicos, a los cuales se les realizó su respectiva caracterización electro-óptica, mediante un sistema de simulación solar, donde se obtuvo para la celda solar con LI-1 un PCE de 2.8% (FF: 40.2 %, Voc: 732.5 mV, Jsc: 9.4 mA/cm²) y para el LI-2 un PCE de 12.1 % (FF: 56.7 %, Voc: 921.7 mV, Jsc: 23.1 mA/cm²). Es así que a pesar de haber obtenido fase tetragonal de la perovskita 2D/LI-1, su eficiencia disminuyó considerablemente al adicionar el mismo LI en la perovskita 3D, esto argumentado posiblemente por su baja tolerancia a las condiciones ambientales procediendo a la polimerización. Por otra parte, como se advirtió en la perovskita 2D/LI-2 se obtuvo una mejor respuesta con PbI_2 como precursor, demostrando a su vez una elevada eficiencia en la perovskita 3D, de la cual se caracterizó estructuralmente por medio de DRX, comprobando la presencia de los picos característicos de una fase tetragonal.

CONCLUSIONES

En conclusión se presenta un dispositivo fotovoltaico tipo perovskita 3D MAPI dopado con N-[(3-Dimetilamino)propil] metacrilamida, manifestando una eficiencia de conversión de energía de 12.1% siendo menor a su estándar (MAPI) por 4.45 %, denotando una ligera disminución en su valor de factor de llenado, no obstante se advierte un aumento en los valores de voltaje de circuito abierto y densidad de corriente eléctrica de cortocircuito.

Trabajo a futuro

La línea de investigación del presente trabajo de tesis es el desarrollo y/o implementación de nuevos líquidos iónicos como aditivos en perovskita 3D con el principal objetivo de aumentar la estabilidad de las celdas solares fabricadas con este componente, pero también la validación de los sistemas de perovskita 2D formados con los mismos aditivos. Por lo tanto hay algunos estudios pendientes o que requieren ser retomados antes de dar por concluido este trabajo, para entender más a profundidad los procesos por medio de los cuales se ve modificada la superficie de la perovskita con la adición de los líquidos iónicos, dichos estudios se enlistan a continuación:

- Análisis a las perovskitas con LI-1 y LI-2, por medio de microscopio electrónico de barrido (MEB), microscopio de fuerza atómica (AFM), espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV/Vis) y espectroscopia raman.
- Estudios de estabilidad a las celdas solares, respecto a tiempo de exposición en un simulador solar.
- Síntesis de los líquidos iónicos en diferentes características ambientales.
- Investigar la forma para demostrar si la formación del cristal de perovskita 2D es un proceso pre o pos sintético, específicamente en la ruptura de la amida.

Bibliografía

- [1] C. H. Cristóbal Jesús, "Estudio de los efectos de temperatura y humedad durante la cristalización de perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) para aplicaciones en celdas solares", *uni.edu.pe*, 2017. [En línea]. Disponible en: cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/9144.
- [2] R. Perez y M. Perez, "A fundamental look at energy reserves for the planet", *ResearchGate*, 2009. [En línea]. Disponible en: researchgate.net/publication/237440187_A_fundamental_look_at_energy_reserves_for_the_planet.
- [3] R. Fang, W. J. Zhang, S. S. Zhang y W. Chen, "The rising star in photovoltaics-perovskite solar cells: The past, present and future", *Science China Technological Sciences*, vol. 59, no. 7, 2016. doi: 10.1007/s11431-016-6056-8.
- [4] "Rise of renewables", *dnvgl.com*, 2019. [En línea]. Disponible en: eto.dnvgl.com/2019/rise-of-renewables.
- [5] D. M. Montoya Montoya, "Películas orgánico-inorgánicas con estructura perovskita como capa activa en dispositivos fotovoltaicos", *repositorioinstitucional.mx*, 2016. [En línea]. Disponible en: cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1002/293.
- [6] C. F. Peña Camargo, "Optimización de propiedades de las capas que conforman una celda solar híbrida basada en el compuesto (CH_3NH_3) PbI_3 con estructura tipo perovskita, depositado por spin-coating", *unal.edu.co*, 2019. [En línea]. Disponible en: repositorio.unal.edu.co/handle/unal/77211.
- [7] C. J. Torres García, "Análisis de las propiedades físicas de celdas solares de perovskita de catión/halogenuro múltiple", *uaz.edu.mx*, 2020. [En línea]. Disponible en: ricaxcan.uaz.edu.mx/xmlui/handle/20.500.11845/1798.
- [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang y A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ ", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 16, 1977. doi: 10.1039/c39770000578.

-
- [9] W. A. Chamorro Coral y S. Urrego Riveros, "Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro", *ResearchGate*, 2013. [En línea]. Disponible en: [researchgate.net/publication/276307925_Celdas_solares_organicas_una_perspectiva_hacia_el_futuro](https://www.researchgate.net/publication/276307925_Celdas_solares_organicas_una_perspectiva_hacia_el_futuro).
- [10] J.L. Oviedo-Salazar, M.H. Badii, A. Guillen y O. Lugo Serrato, "Historia y Uso de Energías Renovables", *StuDocu*, 2018. [En línea]. Disponible en: studocu.com/co/document/universidad-de-antioquia/ingenieria-ambiental/otros/historia-y-uso-de-energias-renovables/9155341/view.
- [11] "La historia de los paneles solares en 6 puntos", *greendates.com.mx*, 2017. [En línea]. Disponible en: greendates.com.mx/historia-de-los-paneles-solares-en-puntos/.
- [12] "Historia de los Paneles Solares - VITA Energy", *VITA Energy*, 2017. [En línea]. Disponible en: vitaenergy.mx/historia-de-los-paneles-solares/.
- [13] "Sharp EL-8026", *vintagecalculators.com*, 2007. [En línea]. Disponible en: vintagecalculators.com/html/sharp_el-8026.html#SharpEL8026.
- [14] "Cómo evolucionó la energía solar en la historia hasta nuestros tiempos", *Blog de Ventageneradores*, 2016. [En línea]. Disponible en: ventageneradores.net/blog/que-es-la-energia-solar-y-como-evoluciono-hasta-nuestros-tiempos/.
- [15] R. Hernández, "Celdas fotovoltaicas orgánicas", *cceea.mx*, 2011. [En línea]. Disponible en: cceea.mx/blog/energia-solar-fotovoltaica/celdas-fotovoltaicas-organicas.
- [16] J. P. Parra Cañas, "Desarrollo y caracterización de celdas fotovoltaicas tipo híbridas óxido de titanio TiO₂, poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) e implementación del oligómero TBT-25 en su interface", 2013. [En línea]. Disponible en: noesis.uis.edu.co/bitstream/123456789/4198/1/150677.pdf.
- [17] C. A. Otálora Bastidas, "Desarrollo de materiales usados en la fabricación de celdas solares orgánicas", *docplayer.es*, 2010. [En línea]. Disponible en: docplayer.es/9170950-Desarrollo-de-materiales-usados-en-la-fabricacion-de-celdas-solares-organicas.html.
- [18] D. Giovanni, "Optical-spin dynamics in organic-inorganic hybrid lead halide perovskites", *ResearchGate*, 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.35356.59523.

- [19] "¿En qué consisten las generaciones de los Paneles Solares?", *solarenergia.mx*, 2018. [En línea]. Disponible en: solarenergia.mx/productos/en-que-consisten-las-generaciones-de-los-paneles-solares/.
- [20] S. Ramos Terrón, "Fabricación y caracterización de celdas fotovoltaicas de perovskita de nueva composición", *upo.es*, 2018. [En línea]. Disponible en: upo.es/investiga/ccs/.
- [21] J. Amaya Suárez, "Propiedades optoelectrónicas de óxidos y sulfuros metálicos", *idus.us.es*, 2019. [En línea]. Disponible en: idus.us.es/handle/11441/87241.
- [22] "Celdas Solares - Que es una Celda Solar? Paneles Solares", *dexen.mx*, 2017. [En línea]. Disponible en: dexen.mx/celdas-solares/.
- [23] Q. Wali, N. K. Elumalai, Y. Iqbal, A. Uddin y R. Jose, "Tandem perovskite solar cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.84, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.01.005.
- [24] "Diferencia entre efecto fotoelectrico y efecto fotovoltaico", *HelioEsfera*, 2019. [En línea]. Disponible en: helioesfera.com/diferencia-entre-efecto-fotoelectrico-y-efecto-fotovoltaico/.
- [25] "Best Research-Cell Efficiency Chart", *nrel.gov*, 2020. [En línea]. Disponible en: nrel.gov/pv/cell-efficiency.htm.
- [26] K. Anagnostou, M. M. Stylianakis, K. Petridis y E. Kymakis, "Building an organic solar cell: fundamental procedures for device", *Energies*, vol. 12, no.11, 2019. doi: 10.3390/en12112188.
- [27] H. E. Mancera Hernández, "Desarrollo de celdas solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con capa mesoporosa de TiO_2 ," *uniandes.edu.co*, 2016. [En línea]. Disponible en: hdl.handle.net/1992/15878.
- [28] A. Yarnell, "Consideraciones del módulo de punto de carga", *digiskey.com.mx*, 2016. [En línea]. Disponible en: digiskey.com.mx/es/articles/point-of-load-module-considerations.
- [29] D. Esparza, "Study of the photo-conversion efficiency of quantum dots sensitized TiO_2 solar cells with visible-infrared absorption", *repositorioinstitucional.mx*, 2016. [En línea]. Disponible en: cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1002/291.

-
- [30] J. A. Newell, "Ciencia de materiales aplicaciones en Ingeniería", Alfaomega, 1a Edición, *Internet Archive*, 2011. [En línea]. Disponible en: archive.org/details/CienciaDeMaterialesAplicacionesEnIngenieriaJamesNewell/page/n61/mode/2up.
- [31] S. González Carrero, "Organic-inorganic lead bromide perovskites nanoparticles: synthesis, stability and photophysical properties", *roderic.uv.es*, 2018. [En línea]. Disponible en: roderic.uv.es/handle/10550/67958.
- [32] G. García Espejo, "Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados: perovskitas híbridas, dobles y diacetilenos", *helvia.uco.es*, 2020. [En línea]. Disponible en: hdl.handle.net/10396/19564.
- [33] Z. Yuan, C. Zhou, Y. Tian, Y. Shu, J. Messier, J. C. Wang *et al.*, "One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission", *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, 2017. doi: 10.1038/ncomms14051.
- [34] D. Lu, G. Lv, Z. Xu, Y. Dong, X. Ji y Y. Liu, "Thiophene-Based Two-Dimensional Dion–Jacobson Perovskite Solar Cells with over 15% Efficiency," *Journal of the American Chemical Society*, 2020. doi: 10.1021/jacs.0c03363.
- [35] C. Ortiz-Cervantes, P. Carmona-Monroy, y D. Solis-Ibarra, "Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or not 2D?", *ChemSusChem*, vol. 12, no. 8, 2019. doi: 10.1002/cssc.201802992.
- [36] S. Collavini, "Pristine and novel fullerene derivatives as charge transporting materials or additives in perovskite solar cells," *Dialnet*, 2019. [En línea]. Disponible en: dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?info=link&codigo=257123&orden=0.
- [37] "Celda solar híbrida," *HiSoUR Arte Cultura Historia*, 2018. [En línea]. Disponible en: hisour.com/es/hybrid-solar-cell-39645/.
- [38] C. M. Díaz Acosta, A. Martínez Luévanos, L. F. Cano Salazar y T. E. Flores Guía, "Estado actual de los sistemas fotovoltaicos basados en perovskitas", *CienciAcierta*, 2020. [En línea]. Disponible en: cienciacierta.uadec.mx/2020/01/08/estado-actual-de-los-sistemas-fotovoltaicos-basados-en-perovskitas/.

- [39] A. Pérez de los Ríos, "Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas", *tesisenred.net*, 2008. doi: 9788469181560.
- [40] D. O. González Abrego, M. Carpio Granillo, F. J. Zuno Cruz y G. Sánchez Cabrera, "Líquidos iónicos: sales cuaternarias de amonio, compuestos que no pasan de moda", *uaeh.edu.mx*, 2013. [En línea]. Disponible en: uaeh.edu.mx/scige/boletin/icbi/n5/e1.html.
- [41] J. C. Díaz Alvarez, R. Martínez Rey y R. Barrero Acosta, "Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados", 2012. [En línea]. Disponible en: redalyc.org/pdf/3420/342030284007.pdf.
- [42] Y. Chauvin, B. Gilbert y I. Guibard, "Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 23, 1990. doi: 10.1039/c39900001715.
- [43] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 13, 1992, doi: 10.1039/c39920000965.
- [44] P. Wasserscheid y T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, 1a Edición, Wiley-VCH, 2002.
- [45] K. E. Johnson, "What's an ionic liquid?", 2007. [En línea]. Disponible en: electrochem.org/dl/interface/spr/spr07/spr07_p38.pdf.
- [46] I. Rodríguez Celma, "Líquidos iónicos. Propiedades, síntesis y aplicaciones", *uned.es*, 2017. [En línea]. Disponible en: e-spacio.uned.es/fez/view/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Irodriguez.
- [47] F. Castillo Borja, "Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones", *ConCiencia Tecnológica*, no. 49, 2015. [En línea]. Disponible en: dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6400454.pdf.
- [48] G. A. Reyes Torres, "Propiedades termofísicas de líquidos iónicos y sus mezclas con CO₂ y Ar", 2012. [En línea]. Disponible en: repositorio.conicyt.cl/bitstream/handle/10533/181748/REYES_GUILLERMO_2665D.pdf?sequence=1.

- [49] S. Bai, P. Da, C. Li, Z. Wang, Z. Yuan, F. Fu *et al.*, "Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives", *Nature*, vol. 571, no. 7764, 2019. doi: 10.1038/s41586-019-1357-2.
- [50] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. Chang y M. G. Kanatzidis, "Lead-Free Solid-State Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells," *ResearchGate*, 2014. [En línea]. Disponible en: [researchgate.net/publication/263642359_Lead-Free_Solid-State_Organic-Inorganic_Halide_Perovskite_Solar_Cells](https://www.researchgate.net/publication/263642359_Lead-Free_Solid-State_Organic-Inorganic_Halide_Perovskite_Solar_Cells).
- [51] J. Lee, H. Kang, G. Kim, H. Back, J. Kim y S. Hong, "Achieving large-area planar perovskite solar cells by introducing an interfacial compatibilizer," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 22, 2017. doi: 10.1002/adma.201606363.
- [52] Md. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, Y. Furumoto, K. Yonezawa, K. Hamada, T. Taima *et al.*, "Viscosity effect of ionic liquid-assisted controlled growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanoparticle-based planar perovskite solar cells", *Organic Electronics*, vol. 48, 2017. doi: 10.1016/j.orgel.2017.06.001.
- [53] E. González-Juárez, K. Valadez-Villalobos, D. F. Garcia-Gutierrez, D. I. Garcia-Gutierrez, A. E. Roa y E. Sanchez, "Study on photovoltaic stability and performance by incorporating tetrabutyl phosphonium iodide into the active layer of a perovskite type photovoltaic cell", *RSC Advances*, vol. 10, no. 52, 2020. doi: 10.1039/d0ra04630b.
- [54] F. Yang, A. Akmal Kamarudin, G. Kapil, D. Hirotani, P. Zhang, C. Huey Ng *et al.*, "Magnesium-doped MAPbI_3 perovskite layers for enhanced photovoltaic performance in humid air atmosphere", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018. doi: 10.1021/acsami.8b06619.
- [55] P. Chen, Y. Zhang, Y. Du, X. Zhang y Y. Liu, "Global control of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ formation with multifunctional ionic liquid for perovskite hybrid photovoltaics," *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01026.
- [56] X. Li, M. Ibrahim Dar, C. Yi, J. Luo, M. Tschumi, M. Grätzel *et al.*, "Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides", *Nature Chemistry*, vol. 7, no. 9, 2015. doi: 10.1038/nchem.2324.

- [57] X. Zhou, Y. Wang, C. Li, y T. Wu, "Doping amino-functionalized ionic liquid in perovskite crystal for enhancing performances of hole-conductor free solar cells with carbon electrode", *Chemical Engineering Journal*, vol. 372, 2019. doi: 10.1016/j.cej.2019.04.099.
- [58] P. Verdía Barbará, "Diseño y síntesis de líquidos iónicos para aplicaciones específicas", *uvigo.es*, 2012. [En línea]. Disponible en: hdl.handle.net/11093/162.
- [59] E. González Juárez, D. González Quijano, D. F. Garcia Gutierrez, D. I. Garcia Gutierrez, J. Ibarra Rodríguez y E. Sanchez, "Improving performance of perovskites solar cells using solvent engineering, via Lewis adduct of MAI-DMSO-PbI₂ and incorporation of imidazolium cation", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 817, 2020. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153076.
- [60] M. González Miquel, "Captura de gases sobre líquidos iónicos: aplicación a los casos del CO₂ y NH₃", *eprints.ucm.es*, 2013. [En línea]. Disponible en: eprints.ucm.es/23931/1/T34951.pdf.
- [61] X. Deng, L. Xie, S. Wang, C. Li, A. Wang, Y. Yuan *et al.*, "Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells", *Chemical Engineering Journal*, vol. 398, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2020.125594.
- [62] M. V. Curia, "Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V," *unlp.edu.ar*, 2010. [En línea]. Disponible en: sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2681.
- [63] "Difracción de rayos X | X Ray Data Services," *XDATA*, 2020. [En línea]. Disponible en: xdataser.com/difraccion-de-rayos-x/.
- [64] M. Martínez Ripoll, "Crystallography - Cristalografía", *csic.es*, 2020. [En línea]. Disponible en: xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/.
- [65] "UVO-Cleaner®", *Jelight Company*, 2014. [En línea]. Disponible en: jelight.com/uvo-cleaner/.
- [66] F. Hao, C. C. Stoumpos, Z. Liu, R. P. H. Chang y M. G. Kanatzidis, "Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10%", *acs.org*, 2014. doi: 10.1021/ja509245x.
- [67] K. Momma y F. Izumi, «VESTA», *jp-minerals.org*, 2011. [En línea]. Disponibles en: jp-minerals.org/vesta/en/download.html.

- [68] I. C. Smith, M. D. Smith, A. Jaffe, Y. Lin y H. I. Karunadasa, "Between the sheets: Post-synthetic transformations in hybrid perovskites", *acs.org*, 2017.
doi: 10.1021/acs.chemmater.6b05395.
- [69] X. Zhang, X. Ren, B. Liu, R. Munir, X. Zhu, D. Yang *et al.*, "Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping", 2017.
doi: 10.1039/C7EE01145H.
- [70] T. Schnier, J. Emara, S. Olthof y K. Meerholz, "Influence of hybrid perovskite fabrication methods on film formation, electronic structure, and solar cell performance", *jove.com*, 2017. doi: 10.3791/55084.

Anexo A

En las siguientes imágenes se presenta parte del proceso de elaboración de las celdas solares expuestas en el actual trabajo.



(A)



(B)

Ilustración 1. Sistema de depósito de alto vacío, (A) vista superior y (B) vista inferior.



Ilustración 2. Medición de compuestos.



Ilustración 3. Síntesis de perovskita 3D.



Ilustración 4. Deposición de clorobenceno.



Ilustración 5. Sustratos en tratamiento térmico.

Anexo B

Tabla 1. Datos obtenidos de la caracterización estructural del monocristal de perovskita 2D/LI-2.

hkl	d (hkl)	2θ	Intensity	I/I_{max}
100	9.98565	8.8479	5.21029e+01	100.0%
102	5.93079	14.9245	1.45184e+01	27.9%
120	5.06705	17.4870	1.39012e+01	26.7%
122	4.17575	21.2590	1.14590e+01	22.0%
300	3.32855	26.7599	1.18926e+01	22.8%
320	2.89668	30.8418	9.23780e+00	17.7%
140	2.82046	31.6969	7.83057e+00	15.0%
240	2.53352	35.3988	3.65175e+00	7.0%