

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS HIBRIDAS DE
BISMUTO CON NUEVOS CATIONES ALTERNATIVOS Y SU POTENCIAL
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES**

POR

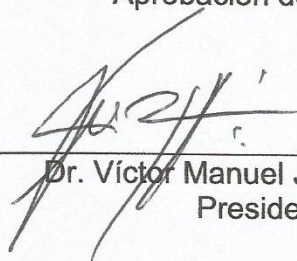
LQI. MABIEL ROMÁN VÁZQUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

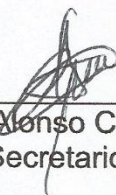
AGOSTO, 2019

Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas de bismuto con nuevos cationes alternativos y su potencial aplicación en celdas solares.

Aprobación de la tesis.



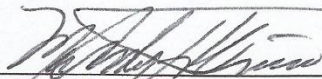
Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez
Presidente



Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro
Secretario



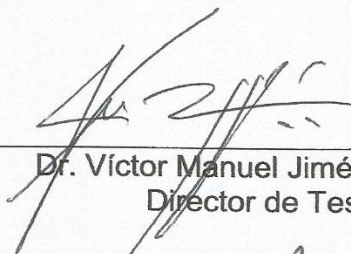
Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Vocal



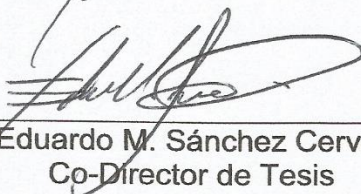
Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de estudios de posgrado

Revisión y aprobación de la tesis:

Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas de bismuto con nuevos cationes alternativos y su potencial aplicación en celdas solares.



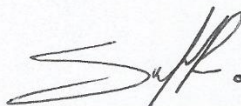
Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez
Director de Tesis



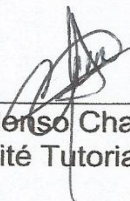
Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Co-Director de Tesis



Dra. Thelma E. Serrano Quezada
Comité Tutorial



Dra. Sara Luisa Rodríguez de Luna
Comité Tutorial



Dr. Rodrigo Alénso Chan Navarro
Comité Tutorial

DEDICATORIA

A DIOS.

A MIS PADRES, FAMILIA Y AMIGOS.

AGRADECIMIENTOS

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Facultad de ciencias químicas UANL. Por el asesoramiento y apoyo en la realización de este proyecto de investigación.

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Facultad de ciencias químicas UANL. Por el apoyo en este proyecto de investigación, y la ayuda brindada en la fase de prueba de la perovskita en la celda solar.

Comité tutorial.

Dra. Thelma E. Serrano Quezada

Dra. Sara Luisa Rodríguez de Luna

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro

Por las observaciones y sugerencias realizadas en las reuniones tutoriales y en seminarios departamentales.



Universidad Autónoma de Nuevo León - Facultad de Ciencias Químicas-Laboratorio de materiales III



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por la beca de manutención 619325 provista durante este proyecto.

RESUMEN

LQI Mabiél Román Vázquez
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación
Agosto 2019

Título de estudio: Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas de bismuto con nuevos cationes alternativos y su potencial aplicación en celdas solares.

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Química de los materiales

El uso intensivo de la energía trae repercusiones al medio ambiente, ya que para su generación se utilizan materias primas orgánicas que al ser procesadas tienen como subproductos emisiones de gases a la atmósfera en su mayoría. Esto muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternativas de energías que sean preferentemente renovables, limpias y económicas; como la eólica, la hidroeléctrica y la solar. Esta última se puede aprovechar a través de un medio el cual consiste en un material que absorbe fotones de la radiación solar y posteriormente emite electrones, los cuales se desplazan intercambiando posiciones y produciendo una corriente eléctrica, este dispositivo se conoce como celdas solar. El principal reto de estas celdas solares es sustituir el metal con propiedades tóxicas ya que provoca en el organismo daño a los riñones, al cerebro entre otros, y en el medio ambiente causa en gran concentración en agua, perturbaciones en el fitoplancton que es una fuente importante de producción de oxígeno en los océanos, la presencia de plomo o estaño en estos materiales plantea importantes preocupaciones hacia el medio ambiente.

En la búsqueda de un metal que se adapte a la estructura tipo perovskita se encontró que el Bi^{3+} cumple con el radio iónico necesario para poder adaptarse a esta estructura cristalina, teniendo un radio menor al Pb y Sn, además de esto se han encontrado reportes de estructuras cristalinas tipo perovskita con Bi en los cuales se ha realizado un estudio de estabilidad, demostrando que la inserción de esta perovskita como capa activa dentro de la estructura de una celda solar mejora la estabilidad ya que no se degrada tan rápido como sus análogos basados en Pb o Sn. En este proyecto se realizó la síntesis de una

perovskita basada Bi^{3+} y en el catión imidazol ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5$)⁺, para su potencial aplicación como capa activa dentro de una estructura de celda solar, el método de síntesis fue mediante cantidades estequiométricas de los precursores en ultrasonido por 30 min para su posterior cristalización, esta perovskita fue caracterizada mediante las técnicas de RMN ^1H y RMN ^{13}C , UV-Vis, FTIR, DTA/TG y XRD, demostrando así la obtención de la estructura cristalina. En la aplicación dentro de la celda solar como capa activa se optó por una celda con estructura “Vidrio FTO/ TiO_2 /Perovskita/SpiroOMeTAD/Ag”, hasta el momento no hay flujo de electrones, lo cual significa que la celda se encontraba en cortocircuito.

Director de tesis

Víctor M. Jiménez Pérez

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|-------------------|-----|
| Lista de figuras | IX |
| Lista de esquemas | XII |
| Lista de tablas | XII |
| Abreviaturas | XIV |

CAPITULO 1

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL | 1 |
| 1.2 PEROVSKITA | 8 |
| 1.3 CELDAS SOLARES | 11 |
| 1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS | 13 |
| 1.5 GENERALIDADES DEL BISMUTO (Bi) | 16 |
| 1.6 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL Bi | 18 |
| 1.7 APLICACIONES | 20 |

CAPÍTULO 2

| | |
|---------------------------|----|
| 2 ANTECEDENTES | 23 |
| 2.1 HIPÓTESIS | 29 |
| 2.2 OBJETIVO GENERAL | 29 |
| 2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 29 |

CAPÍTULO 3

| | |
|--|----|
| 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 30 |
| 3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X | 30 |
| 3.2 ANÁLISIS TÉRMICO | 35 |
| 3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) | 35 |
| 3.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA) | 37 |
| 3.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) | 38 |
| 3.6 ESPECTROSCPIA INFRARROJA (FTIR) | 40 |
| 3.7 ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS) | 42 |

CAPITULO 4

| | |
|--|----|
| 4 PARTE EXPERIMENTAL | 47 |
| 4.1 INSTRUMENTACIÓN | 47 |
| 4.2 REACTIVOS | 47 |
| 4.3 SÍNTESIS DE YODURO DE IMIDAZOLIO (C ₃ H ₅ N ₂ I) COMPUESTO 1 | 48 |

| | |
|--|----|
| 4.4 SÍNTESIS DE LA PEROVSKITA $C_3N_2H_5BiI_3$ | 48 |
| COMPUESTO 2 | |
| 4.5 DISPOSICIÓN FINAL DE LOS RESIDUOS | 49 |

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|--|----|
| 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 50 |
| 5.1 ANALISIS DE RMN 1H PARA EL COMPUESTO 1 | 50 |
| 5.2 ANALISIS DE RMN- ^{13}C PARA EL COMPUESTO 1 | 51 |
| 5.3 ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS) | 53 |
| 5.4 INFRARROJO FTIR | 55 |
| 5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO | 57 |
| 5.6 ANÁLISIS TÉRMICO DTA/TG | 59 |
| 5.7 ULTRAVIOLETA VISIBLE UV-VIS PARA EL COMPUESTO 2 (PEROVSKITA) | 62 |
| 5.8 ULTRAVIOLETA VISIBLE UV-VIS PARA EL COMPUESTO 2 (PEROVSKITA) | 63 |
| 5.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X PARA EL COMPUESTO 2 PEROVSKITA | 66 |
| 5.10 ANÁLISIS DE RMN 1H PARA LA PEROVSKITA $(C_3H_5N_2)_3Bi_2I_9$ | 68 |
| 5.11 ANÁLISIS DE RMN ^{13}C PARA LA PEROVSKITA $(C_3H_5N_2)_3Bi_2I_9$ | 69 |
| 5.12 APLICACIÓN DE LA PEROVSKITA DENTRO DE LA ESTRUCTURA DE CELDA SOLAR | 71 |
| CONCLUSIONES | 78 |
| Apéndice A | 87 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | | Pág. |
|--------|---|------|
| 1 | Transición del uso de combustibles fósiles a energías alternas renovables desde 1850 a 2005, y una estimación del uso de las energías alternas en el futuro | 2 |
| 2 | Eficiencia de conversión de energía de las celdas solares emergentes. Tomada de NREL 2018 | 5 |
| 3 | Vista de una estructura cristalina tipo perovskita híbrida. | 7 |
| 4 | Estructura tipo perovskita con fórmula ABX_3 | 10 |
| 5 | Estructura convencional de una celda fotovoltaica de unión P-N | 11 |
| 6 | Principio de funcionamiento general de las celdas solares basadas en perovskita | 12 |
| 7 | Métodos de síntesis ejemplificado con perovskitas basados en Pb^{2+} , a) deposición de solución en un paso, b) método basado en solución de dos pasos, c) método de deposición de vapor de doble fuente, d) método de deposición de vapor secuencial y, e) método de solución asistida por vapor | 14 |
| 8 | Representación física del Bismuto | 17 |
| 9 | Ubicación del Bismuto en la tabla periódica de los elementos químicos | 18 |
| 10 | Aplicación del Bi en productos comerciales | 21 |
| 11 | Configuración de celda solar construida a) y band-gaps obtenidos b) por Byung-Wook Park <i>et al</i> | 24 |
| 12 | Estructura de celda solar fabricada a) y estructuras tipo perovskita sintetizadas b) por Miaoqiang Lyu | 25 |
| 13 | a) Estructura tipo perovskita y b) demostración de la estabilidad de las películas realizadas por Robert L. Z. Hoyer | 26 |
| 14 | a) Imagen de microscopía electrónica de barrido transversal de un dispositivo $HDABi_5$ representativo, y b) Intervalo de banda directo y c) Diagrama Tauc indirecto de $HDABi_5$ depositados como películas delgadas en FTO, línea de base corregida para el sustrato FTO | 27 |
| 15 | Películas fabricadas por el método de solución con diferentes concentraciones de Bi, b) configuración de la celda solar fabricada | 28 |
| 16 | Espectro electromagnético. Rayos-X radiación penetrante, localizados en frecuencias en un rango de 30 a 30 000 HPz. Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos-X, mayor es su energía y poder de penetración | 31 |
| 17 | Representación geométrica de la condición de la difracción $n\lambda = 2d \sin\theta$ | 34 |
| 18 | a) Esquema general de un equipo de difracción de rayos-X para muestras en polvo, b) ejemplo de un difractograma obtenido mediante esta técnica... | 34 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 19 | Esquema general sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Imagen tomada del manual DSC-7 de Perkin Elmer | 37 |
| 20 | Esquema general de un termógrafo para DTA | 38 |
| 21 | Fundamento de la RMN | 39 |
| 22 | Esquema general de un equipo de RMN | 40 |
| 23 | Vibraciones de flexión y de tensión en espectroscopia infrarroja | 41 |
| 24 | Formación de los orbitales σ y σ^* por traslapamiento frontal de dos orbitales atómicos s y p, así como enlaces π y π^* por traslapamiento lateral de los orbitales p. | 44 |
| 25 | Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares y las transiciones posibles en éstos | 45 |
| 26 | Espectro de RMN- ^1H del compuesto 1 en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 51 |
| 27 | Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto 1 en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 52 |
| 28 | a) Espectros de UV-Vis en ACN a) imidazol (materia prima), b) $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{I})$ Compuesto 1 | 54 |
| 29 | Espectro de FTIR línea negra materia prima $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+)$, línea roja compuesto 1 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{I})$ | 56 |
| 30 | Difracción de rayos-X en polvo a) Compuesto 1, b) espectro de referencia del compuesto 1, c) materia prima imidazol y d) ficha de referencia del imidazol | 58 |
| 31 | Termograma DTA/TG para la materia prima en atmosfera de aire. | 60 |
| 32 | Termograma DTA/TG para el compuesto 1 en atmósfera de aire | 61 |
| 33 | Espectro de UV-Vis del compuesto 2 en ACN | 62 |
| 34 | a) Producto de síntesis de perovskita, b) cristales de perovskita frágiles, c) sólido rojo molido en mortero ágata y d) solido rojo molido en mortero ágata. Cuatro productos de cristalización | 63 |
| 35 | Espectros de FTIR de los productos de síntesis P1, P2 y P3 | 64 |
| 36 | Espectros de FTIR de la perovskita recristalizada | 65 |
| 37 | Espectros de difracción de rayos-X en polvo a) producto de síntesis P1, b) producto de síntesis P2 c) espectro de referencia de perovskita de yoduro de imidazolio bismuto | 67 |
| 38 | Espectro de RMN- ^1H de $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 69 |
| 39 | Espectro de RMN- ^{13}C de $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 69 |
| 40 | Configuración de celda solar | 71 |
| 41 | a) Cristales de perovskita obtenidos en este proyecto. b) perovskita molida en mortero Agatha. | 72 |
| 42 | a) Limpieza con Zn y HCl, b) limpieza en ultrasonido. | 73 |
| 43 | Representación gráfica del método de Spin-Coating. 1 compuesto en solución, 2 eliminación de exceso de solución y deposición del compuesto, 3 sinterizado a elevada temperatura para la formación de la capa. | 73 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 44 | a) Caja de guantes con vacío, b) Spin-Coating, c) ejemplo se solución formulada dentro de la caja de guantes y d) ejemplo de la síntesis de capas sobre el sustrato | 75 |
| 45 | a) Capas de celda solar sintetizada b) celda solar antes de la aplicación del contacto metálico | 76 |
| 46 | a) Celda solar irradiada con lampara simuladora de radiación solar, b) grafica corriente voltaje. | 77 |
| 47 | Configuración del celda solar | 77 |

LISTA DE ESQUEMAS

| Esq | | Pág |
|------------|---|------------|
| 1 | Clasificación de las celdas solares en generaciones haciendo énfasis en las celdas solares basadas en perovskitas | 4 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | | Pág |
|--------------|--|------------|
| 1 | Comparación entre los métodos de síntesis más comunes | 12 |
| 2 | Variantes conocidas de la técnica de difracción de rayos-X | 26 |
| 3 | Pureza de los reactivos utilizados en este proyecto | 37 |
| 4 | Disposición de residuos peligrosos | 38 |
| 5 | Resumen de señales observadas en el espectro de FTIR | 43 |
| 6 | Comparación de desplazamientos de la señal de los protones en $(C_3H_5N_2)_3Bi_2I_9$ | 51 |
| 7 | Comparación de desplazamientos de la señal de los carbonos en $(C_3H_5N_2)_3Bi_2I_9$ | 52 |

ABREVIATURAS

| | |
|------------------------|--|
| % | Porcentaje |
| mW | Miliwatts |
| PCE | Power conversión efficiency Porcentaje de conversión de energía |
| E_J | Ancho de banda |
| Pb | Plomo |
| Sn | Estaño |
| Bi | Bismuto |
| Cs | Cesio |
| CIGS | Cobre Indio Galio Selenio |
| PDT | Tratamiento post-deposición |
| t | Factor de tolerancia |
| R_B | Radio del ion B |
| R_X | Radio del ion X |
| E | Campo eléctrico |
| FTO | Flúor dopado con estaño |
| HTM | Material de transporte de huecos |
| hwiz | Blanco |
| eV | Electrón voltz |
| mL | Mililitros |
| DMF | Dimetilformamida |
| MBI | Yoduro de bismuto metilamonio |
| MAI | Yoduro de metilamonio |
| BiI₃ | Triyoduro de bismuto |
| min | Minutos |
| °C | Grados centígrados |
| UV-Vis | Ultravioleta visible |
| HDA | Hexanodiamonio |

| | |
|---------------------------------------|--|
| XRD | Difracción de rayos X |
| V_{oc} | Voltaje de circuito abierto |
| V | Voltz |
| pHz | Picohercio |
| nm | Nanometros |
| kV | Kilovoltz |
| TG | Termogravimetría |
| DTA | Análisis térmico diferencial |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| FTIR | Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier |
| IR | Radiación infrarroja |
| MHz | Megahercio |
| ppm | Partes por millón |
| J | Constante de acoplamiento |
| Hz | Hertz |
| M | Molaridad |
| gr | Gramos |
| HI | Acido yodhídrico |
| s | Singulete |
| COSY | Espectroscopia de correlaciones |
| HSQC | Espectroscopia de correlación heteronuclear |
| (CD₃)₂CO | Acetona deuterada |
| ACN | Acetonitrilo |
| ua | Unidades arbitrarias |
| cm | Centímetros |
| rpm | Revoluciones por minuto |

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

A nivel mundial, la reducción de las reservas de los combustibles fósiles¹ (petróleo particularmente) es más notoria debido a un incremento de la población a nivel mundial, debido a que para satisfacer las necesidades cotidianas de la población se requiere el uso constante de energía. El uso intensivo de la energía trae repercusiones al medio ambiente, ya que para su generación se utilizan materias primas orgánicas que al ser procesadas tienen como subproductos emisiones de gases a la atmósfera en su mayoría. Esto muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energías que sean preferentemente renovables, limpias y económicas; como la eólica, la hidroeléctrica y la solar. En la **Figura 1** se muestra la transición del uso de combustibles fósiles a energías renovables para la generación de energía desde 1850 a 2005. La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los retos más importantes que la humanidad enfrenta actualmente.² Según Smalley³ inciden 1.65×10^{17} Watts sobre la tierra cada día evento que ocurre desde 4 millones de años aproximadamente y es probable que continúe un par de miles de millones de años más, “*estamos bañados en energía*”. En particular, la energía solar se puede aprovechar de dos formas diferentes, la primera es mediante la generación de calor a través de colectores térmicos, la segunda es la transformación en energía eléctrica gracias a los paneles fotovoltaicos, siendo la segunda opción el método más conocido,

en el cual la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza por medio del efecto fotovoltaico⁴, a través de un medio el cual consiste en un material que absorbe fotones de la radiación solar y posteriormente emite electrones, los cuales se desplazan intercambiando posiciones y produciendo una corriente eléctrica.

La industria de estas celdas solares se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell (New Jersey) desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del sol produciendo solo 5 miliwatts (mW) de potencia eléctrica. Las celdas solares son fabricadas con diferentes compuestos como se muestra en el **Esquema 1**, en años recientes ha surgido una nueva clase de materiales los cuales consisten en perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas que han ganado una tremenda atención⁵. Un ejemplo de estas celdas solares, son las basadas en una estructura $APbX_3$ las cuales han demostrado eficiencia de conversión (PCE, por sus siglas en inglés) superiores al 20%.

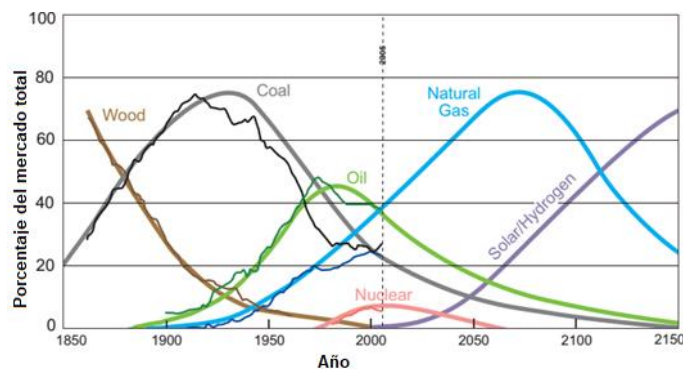
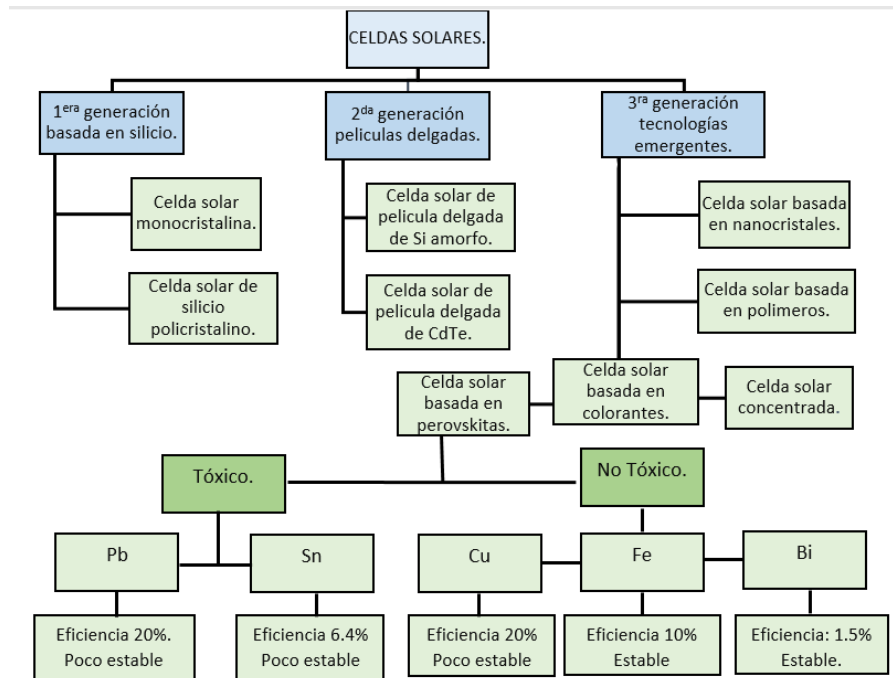


Figura 1 Transición del uso de combustibles fósiles a energías alternas renovables desde 1850 a 2005, y una estimación del uso de las energías alternas en el futuro⁶

En análisis posteriores se encontró que estas celdas se degradan en PbX_2 en condiciones húmedas o de altas temperaturas. Por otro lado, se ha encontrado que las perovskitas orgánico-inorgánicas poseen excelentes propiedades tales como alto coeficiente de absorción⁷, ancho de banda (E_J) sintonizable,^{8,9} longitudes de difusión de portadores largos,^{10,11} y pueden sintetizarse mediante procesos de bajo costo. A pesar del crecimiento vertical para estos dispositivos fotovoltaicos, hay varios problemas que abordar. Aparte de los procesos de fabricación y la estabilidad de las celdas, la toxicidad del plomo (Pb) es actualmente una gran desventaja en las celdas solares de perovskita a base de este elemento. Se han desarrollado perovskitas híbridas sin Pb a base de yoduro de metilamonio y estaño (Sn), que presentan eficiencias iniciales de hasta 6.4%.¹² Sin embargo, el Sn^{2+} se oxida fácilmente a Sn^{4+} , debido a que estas alternativas basadas en estaño muestran poca estabilidad química y física¹³ en condiciones atmosféricas.



Esquema 1 Clasificación de las celdas solares en generaciones haciendo énfasis en las celdas solares basadas en perovskitas.

Otro tipo de compuestos utilizados en celdas solares son aquellas basados en cobre (Cu), en las cuales, las eficiencias más altas para las celdas solares de Cobre, Indio, Galio, Selenio (CIGS) ya superan el 22% de eficiencia de conversión de energía y los dispositivos en este rango han sido reportados por varios grupos de investigación alrededor del mundo¹⁴. Actualmente el récord en eficiencia de conversión de energía se atribuye principalmente al proceso de tratamiento post-deposición (PDT, por sus siglas en inglés), pero también al alto nivel de experiencia alcanzado con el tiempo y la experiencia práctica. A pesar de esto se puede encontrar en la literatura una diversa gama de celdas solares con diferentes arreglos estructurales basadas en diversos compuestos como

absorbedor de luz. Además de esto se sabe que hay una ilimitada combinación de iones metálicos y ligandos orgánicos lo cual lleva a una gran diversidad estructural y química permitiéndonos diseñar adecuadamente materiales para múltiples aplicaciones. En la **Figura 2** se presenta de forma general el avance que se ha tenido en el desarrollo de esta tecnología y también muestra la cronología mediante la cual han evolucionado con el paso del tiempo las celdas solares fotovoltaicas de todos los materiales donde se han podido obtener porcentajes de transformación de energía.

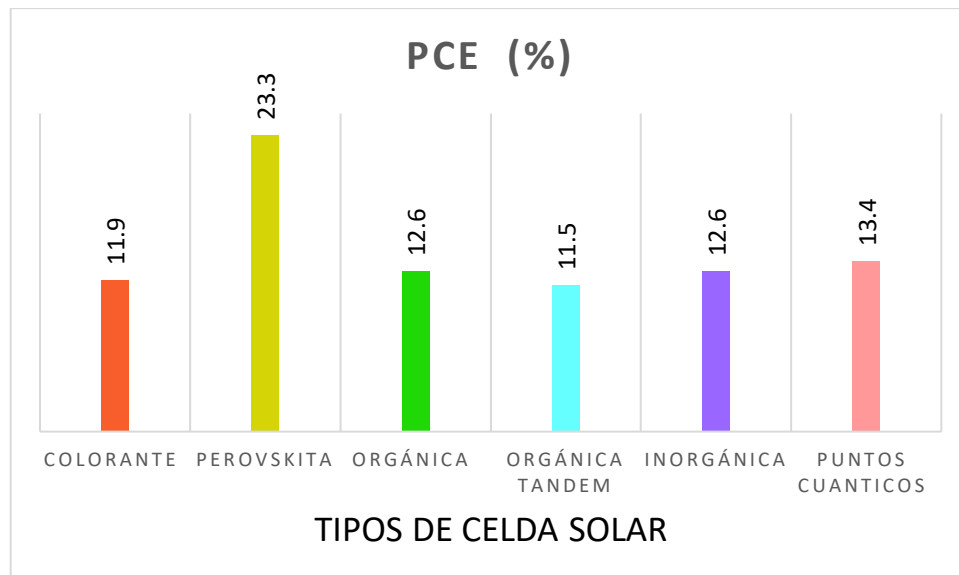


Figura 2 Eficiencia de conversión de energía de las celdas solares emergentes.

Tomada de NREL 2018 ¹⁵

El principal reto de estas celdas solares es sustituir el metal con propiedades tóxicas ya que provoca en el organismo daño a los riñones, al cerebro entre otros, y en el medio ambiente causa en gran concentración en agua, perturbaciones en

el fitoplancton que es una fuente importante de producción de oxígeno en los océanos, la presencia de plomo o estaño en estos materiales plantea importantes preocupaciones con respecto a la aplicación generalizada,¹⁶ los análisis de ciclo de vida considerando una amplia gama de insumos de energía y materiales y los impactos ambientales están comenzando a aparecer para estos materiales,¹⁷ la inestabilidad de Pb y Sn es uno de los muchos factores ambientales y de recursos en la evaluación de la idoneidad de una nueva tecnología fotovoltaica, incluidos otros contaminantes tóxicos, los impactos en el uso de la tierra y los recursos hídricos, las emisiones de gases de efecto invernadero, los tiempos de recuperación de la energía y la abundancia de insumos materiales,^{18,19} es por todo esto que la comunidad científica ha buscado un elemento con propiedades similares a los antes usados y, se encontró que el Bi^{3+} es el único catión estable y no tóxico con la misma configuración electrónica $6s^2 6p^0$ como el Pb^{2+} , además de poseer ciertas características ópticas y electrónicas²⁰, así mismo desde 1990 el bismuto contenido en materiales orgánico-inorgánicos ha mostrado ser un potencial semiconductor que lo hace candidato para dispositivos optoelectrónicos. Los materiales sintetizados con Bi^{3+} tienden a tomar la estructura cristalina $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$, (donde A es el catión, B es el metal y X es el haluro), la cual consiste de bioctaedros de $(\text{B}_2\text{O}_9)^{3-}$, rodeados por cationes. Para la selección de los cationes se tomó a consideración la investigación de Cheetam *et al*²¹, en la cual se realizó un estudio de factor de tolerancia, tomando como referencia los radios atómicos reportados de una amplia variedad de cationes basados en nitrógeno con un tamaño similar al metilamonio $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, reportando así que los cationes hidrazonio $(\text{H}_3\text{NNH}_2)^+$, imidazolium $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)^+$,

formamidinium (NH_2CHNH_2)⁺, metilamonio (CH_3NH_3)⁺, azetidinium ($(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$)⁺ e hidroxilamonio (H_3NOH)⁺ cuentan con un factor de tolerancia adecuado para formar compuestos con estructura cubica tridimensional tipo perovskita y que podrían evitar la deformación a estructuras bidimensionales. Algunos de estos cationes han sido ampliamente reportados en la comunidad científica como lo son el metilamonio (CH_3NH_3)⁺ y el formamidinium (NH_2CHNH_2)⁺, en cuanto al hidrazonio sería difícil trabajar con él por su naturaleza explosiva. Así es que los cationes hidroxilamonio, azetidinium e imidazolium cuentan con amplias posibilidades para cristalizar en estructuras cubicas tridimensionales con el triioduro de bismuto (III). De manera sorprendente no se encuentran reportes en los que se utilicen estos dos primeros cationes orgánicos alternativos, en cuanto al imidazolium se encuentran diferentes reportes en la literatura científica en la cual utilizan esta especie química, lo cual abre una amplia gama de posibilidades para su aplicación. Es por esto que en este proyecto se propone utilizar el catión imidazolium ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5$)⁺ para formar una perovskita de Bi^{3+} , con estequiometria $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{BiI}_9$. En la **Figura 3** se muestra de manera general la estructura cristalina de las perovskitas híbridas.

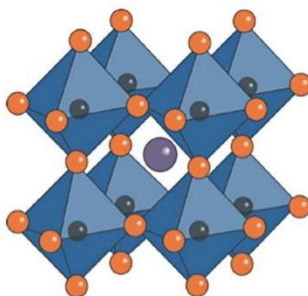


Figura 3 Vista de una estructura cristalina tipo perovskita híbrida.

1.2 PEROVSKITA

Algunas celdas solares están basadas en compuestos tipo perovskita²²; se conoce como perovskita a un mineral de titanato de calcio (CaTiO_3) escaso en la corteza terrestre y que cristaliza en forma ortorrómbica, cuya fórmula es ABX_3 para una estructura cristalina de perovskita ideal como se muestra en la **Figura 4**, donde A y B son cationes de radios iónicos diferentes, el catión A puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y tiene un número de coordinación 12 en una configuración cubo-octaédrica, y B es un catión con preferencia por la coordinación octaédrica normalmente un metal de transición, y tiene un número de coordinación 6. El catión A se sitúa al centro del cubo formado por octaedros BX_6 con esquinas compartidas. Para que un compuesto sea considerado tipo perovskita debe de cumplir con el factor de tolerancia, que se determina a partir de los radios atómicos, el cual establece un valor de 1 para que el compuesto cristalice en fase perovskita, a partir de la **Formula 1** y que afecta considerablemente las propiedades dieléctricas. Los compuestos tipo perovskita tienen la función de captar la luz solar dentro del circuito de la celda.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)}$$

Formula 1 Factor de tolerancia (t), donde R_A y R_B corresponden a los radios atómicos de los cationes y R_O al radio del anión.

Si “t” muestra una clara desviación de 1 este puede servir como indicador para la formación de una estructura tipo perovskita no ideal. Para un valor de “t” ligeramente por debajo de 1 ($t \approx 0.85$) se pueden presentar variantes del sistema cúbico llamadas superestructuras como $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ ²³, mientras que a valores superiores a la unidad se presenta la formación de una variante hexagonal teniendo estas unidades de octaedros de caras compartidas BX_6 . Cuando un catión A de menor tamaño que el ideal es colocado en el empaquetamiento compacto de capas el factor de tolerancia será inferior a 1. En estos casos, el catión A se relaja inclinándose para llenar el hueco rodeando una parte de los aniones X como consecuencia de la conformación octaédrica BX_6 .

Partiendo de lo antes mencionado se pueden establecer algunos requisitos a considerar para la selección de los cationes²⁴.

- ❖ La carga positiva del catión debe contrarrestar la carga negativa del anión.
En el caso de los calcogenuros seis y para los halogenuros tres.
- ❖ A y B deben ser de tamaños similares para ajustarse en la red de empaquetamiento cerrado. Existen compuestos tipo perovskita de metales alcalinos, alcalinotérreos, itrio, tierras raras y otros elementos metálicos como Bi^{3+} , Pb^{2+} y Tl^+
- ❖ Si se consideran esferas duras es requisito que el radio del ion B (R_B) comparado con el radio del ion X (R_X) cumpla con $R_B = 0.414R_X$ esto con el fin de llenar el hueco octaédrico. Por lo tanto, para cumplir este

requisito, el radio iónico del posible ion B deberá tener valores entre 0.5 Å a 0.8 Å aproximadamente.

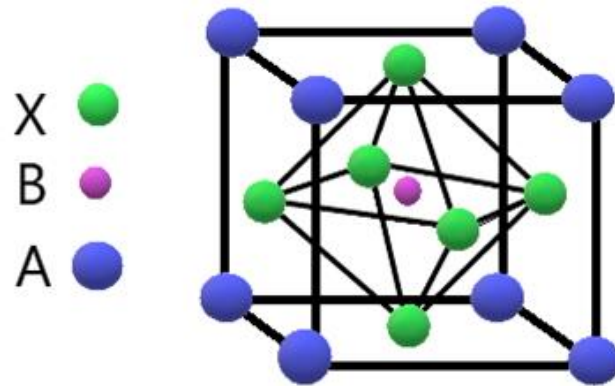


Figura 4 Estructura tipo perovskita con formula ABX_3

1.3 CELDAS SOLARES

Una celda solar o celda fotovoltaica es un dispositivo basado en la unión de dos semiconductores, uno tipo-P y otro tipo-N (unión P-N), siendo los semiconductores capas de silicio dopadas con un elemento con un mayor número de electrones, en el caso del tipo-N; o con menos electrones, en el tipo P. Así entonces en el semiconductor tipo-N se tiene un exceso de electrones; mientras que en el tipo-P, un exceso de huecos (falta de electrones). Cuando ambos se unen los portadores libres, huecos y electrones, se recombinan en el espacio de unión haciendo de éste una región vacía de portadores, pero con iones positivos en la parte del semiconductor tipo-N y negativos en la del tipo-P, con lo que se establece un campo eléctrico E , como se ilustra en la **Figura 5**.

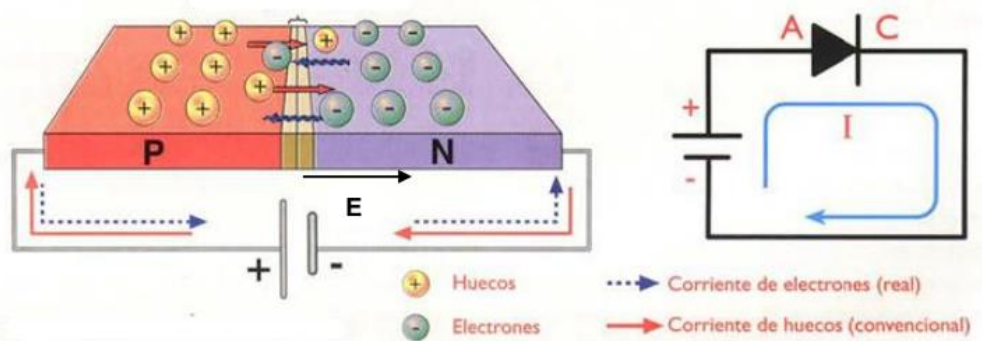


Figura 5 Estructura convencional de una celda fotovoltaica de unión P-N.

En cuanto a las celdas solares basadas en perovskitas el principio de trabajo se explica de la siguiente manera, la perovskita absorbe cierto rango de longitud de

onda de la luz solar que separa los pares de electrones. Los electrones se recolectan a través de materiales que transportan electrones como el TiO_2 y luego se transfieren a FTO (Flúor dopado con óxido de estaño) mientras que los agujeros se transfieren al electrodo de metal a través del HTM (Material de transporte de huecos), a través del cual se produce la fotocorriente. El esquema se muestra en la **Figura 6** ²⁵.

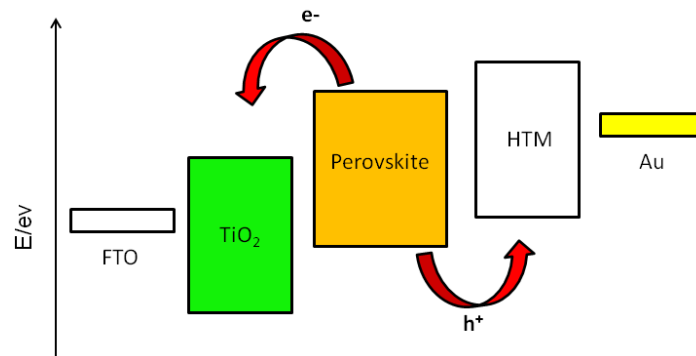


Figura 6 Principio de funcionamiento general de las celdas solares basadas en perovskita.

1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los métodos de síntesis de la capa absorbente de luz de las celdas solares de perovskita se pueden dividir aproximadamente en tres tipos: el método de solución, el método de deposición de vapor y el método de solución asistida por vapor. El método de solución es simple y económico, pero produce más defectos internos en cristales sintéticos y la capa de transporte del orificio está en contacto directo con la capa de transporte de electrones, lo que podría reducir el voltaje del circuito abierto. Las películas de perovskita preparadas por el método de deposición de vapor muestran una alta densidad superficial y menos defectos, lo que mejora el factor de caída y la tensión del circuito abierto. Sin embargo, este método requiere un entorno de alto vacío e implica un alto consumo de energía. El método de solución asistida por vapor integra las ventajas del método de solución y el método de evaporación. En un vacío inferior, los materiales de perovskita con menos defectos internos pueden sintetizarse. La **Figura 7** ilustra los diferentes métodos de deposición para la capa de perovskita. La **Tabla 1** muestra una comparación de las técnicas de fabricación comunes de la capa de perovskita.

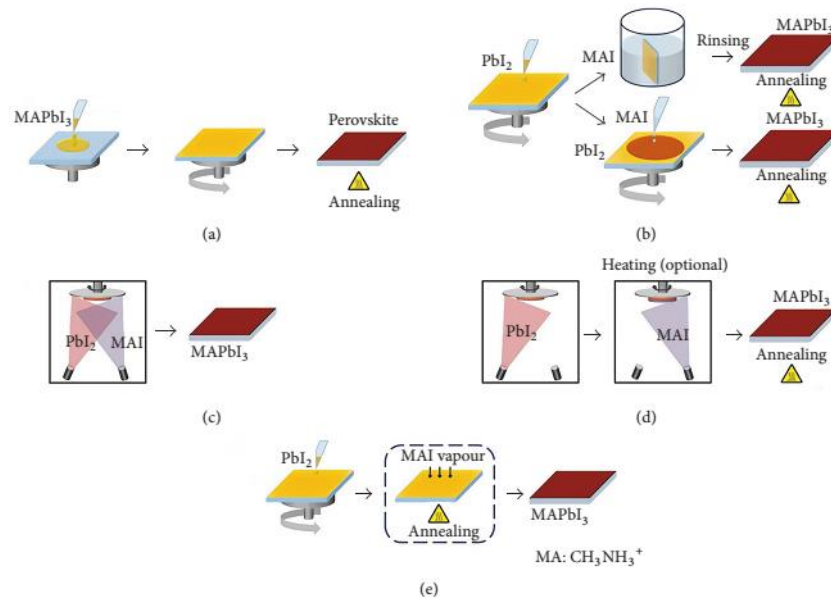


Figura 7 Métodos de síntesis ejemplificado con perovskitas basados en Pb^{2+} , **a)** deposición de solución en un paso, **b)** método basado en solución de dos pasos, **c)** método de deposición de vapor de doble fuente, **d)** método de deposición de vapor secuencial y, **e)** método de solución asistida por vapor.

Entre los métodos de preparación mencionados, el desarrollo de métodos de preparación apunta a obtener películas de perovskita compactas con alta pureza, pocos defectos y alta cobertura. El propósito esencial de la investigación sobre estos métodos de preparación es mejorar el contacto eléctrico entre diferentes capas, reducir la densidad de defectos y la pérdida del portador durante la transmisión, y lograr una alta eficiencia de conversión de potencia.

Tabla 1 Comparación entre los métodos de síntesis más comunes.

| Método | Descripción | Ventajas | Desventajas |
|---|--|--|---|
| Deposición de solución en un paso | Una solución que contiene los componentes orgánicos e inorgánicos se reviste por rotación sobre un sustrato seguido de recocido para formar perovskita. | Rentable, sencillo de implementar | La mala calidad de la película conduce a una eficiencia limitada, la elección de un disolvente que pueda disolver simultáneamente ambos componentes es limitada |
| Método basado en solución de dos pasos | Una solución del componente inorgánico se reviste por rotación sobre un sustrato, se reviste por rotación (o se sumerge) una solución que contiene el componente orgánico seguido de recocido. | Mejor rendimiento fotovoltaico en comparación con los métodos de un solo paso. | Menos control sobre el espesor de película en comparación con los procesos de vacío |
| Deposición de vapor de doble fuente | Los componentes orgánicos e inorgánicos se coevaporan y luego se recocen para dar perovskita | Mejor uniformidad de película, en comparación con los procesos de solución que conducen a mejores eficiencias. | El proceso de vacío conduce a altos requerimientos de energía, y es difícil controlar simultáneamente las tasas de deposición de ambos componentes |
| Deposición de vapor secuencial | Se prepara una película de dos capas de los componentes orgánicos e inorgánicos por deposición secuencial, seguido de recocido térmico para dar perovskita. | Elimina problemas de codeposición de un solo paso. | Proceso de vacío, lo que conduce a altos requerimientos de energía, mayores costos, limitando la producción en masa |
| Proceso de solución asistida por vapor | Primero, un componente inorgánico se deposita mediante revestimiento por rotación y luego se expone al vapor del componente orgánico a una temperatura elevada. | La combinación de procesos basados en vapor y solución proporciona una mejor calidad de película. | El proceso de vacío conduce a altos requerimientos de energía |

1.5 GENERALIDADES DEL BISMUTO (Bi)

El nombre de bismuto es de aproximadamente de la década de 1660, y es de etimología incierta. Este elemento fue uno de los primeros 10 metales que fueron descubiertos, este metal fue conocido y utilizado en varias culturas; en una aleación de bronce especial para cuchillos, por lo que a ninguna persona se le atribuye su descubrimiento. El elemento fue confundido en los primeros tiempos con el estaño y el plomo, debido a su parecido con esos elementos. Georgius Agricola, en *De Natura Fossilium* afirma que el bismuto es un metal distinto en una familia de metales incluyendo estaño y plomo. Esto se basó en la observación de los metales y sus propiedades físicas. Los mineros de la época de la alquimia también dieron nombre al bismuto, el nombre de *tectum argenti* o "plata haciendose", en el sentido de la plata estaría todavía en el proceso de formación dentro de la Tierra.

A partir de Johann Heinrich Pott en 1738, Carl Wilhelm Scheele y Torbern Olof Bergman la distinción de plomo y el bismuto se aclararon y Claude François Geoffroy demostraron en 1753 que este metal es distinto del plomo y estaño. El bismuto (junto con plomo y estaño) fue utilizado para fabricar diferentes herramientas mediante una aleación de bronce por los Incas.

La etimología del Bismuto aparece en 1660 y deriva de los términos obsoletos alemanes, *Bismuth*, *Wismut* o *Wissmuth* (inicios del siglo XVI); tal vez relacionado con el antiguo alto alemán *hwiz* ("blanco"). El nuevo

latín *bisemutum* (debido a Agricola, que latinizó muchas palabras mineras y técnicas alemanas) es del alemán *Wismuth*, tal vez del *weiße Masse*, "masa blanca".



Figura 8 Representación física del Bismuto.

1.6 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL BISMUTO

El Bismuto (Bi) posee grandes similitudes con el plomo (Pb), es considerado uno de los elementos más antiguos conocidos por el hombre es por esta razón que fue confundido con el Pb por mucho tiempo. En 1753 el químico Frances Claude F. Geoffroy, demostró que se trataba en realidad de un elemento diferente. Se ubica en el grupo 15 de la tabla periódica como se muestra en la **Figura 9**, es un metal quebradizo, con numero atómico 83, una masa atómica de 208.980g/mol, tiene un punto de fusión y ebullición de 271°C y 1564°C respectivamente.

Este elemento en la naturaleza está presente en forma de metal libre y en minerales como la bismutita (carbonato) y la bismutinita (doble sulfuro de bismuto y telurio), en los que se encuentra acompañado de otros elementos, fundamentalmente plomo y antimonio, el bismuto tiene un carácter cristalino, se caracteriza por su color pálido y blancuzco con suaves tintes rosados.

| Grupo | 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | |
|------------|----------------|-----------------|----------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|---------------|----------------|---------------|
| 1 | H Hidrógeno | | | | | | | He Helio | | | | | | | | | | |
| 2 | Li Litio | Be Berilio | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Na Sodio | Mg Magnesio | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | K Potasio | Ca Calcio | Sc Escandio | Ti Titanio | V Vanadio | Cr Cromo | Mn Manganeso | Fe Hierro | Co Cobalto | Ni Níquel | Cu Cobre | Zn Zinc | Ga Galio | Ge Germanio | As Arsénico | Se Selenio | Br Bromo | Kr Kriptón |
| 5 | Rb Rubidio | Sr Estroncio | Y Itrio | Zr Zirconio | Nb Niobio | Mo Molibdeno | Tc Technecio | Ru Rutenio | Rh Rodio | Pd Paladio | Ag Plata | Cd Cadmio | In Indio | Sn Estaño | Sb Antimonio | Te Telurio | I Yodo | Xe Xenón |
| 6 | Cs Cesio | Ba Bario | La Lantano | Hf Hafnio | Ta Tantalio | W Wolframio | Re Renio | Os Osmio | Ir Iridio | Pt Platino | Au Oro | Hg Mercurio | Tl Talio | Pb Plomo | Bi Bismuto | Po Polonio | At Astatino | Rn Radón |
| 7 | Fr Francio | Ra Radio | Ac Actinio | Rf Rutherfordio | Db Dubnio | Sg Seaborgio | Bh Bohrio | Hs Hassium | Mt Meitnerio | Uu Ununbio | Uub Ununbicio | Uuq Ununquadio | Uuh Ununheptio | Uuo Ununoctio | | | | |
| Lantánidos | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | | | |
| Actínidos | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 |

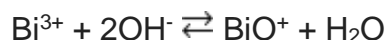
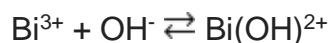
83 208,980
1560 3,5
271,3
9,8 **Bi**
[Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p³
Bismuto

Figura 9 Ubicación del Bismuto en la tabla periódica de los elementos químicos.

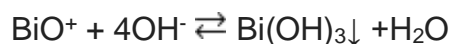
En compuestos, tiene valencias de +3 (bismuto (III)) o +5 (bismuto (V)), siendo más estables los compuestos de bismuto trivalente.

El catión Bi^{3+} , debido a su moderada acidez, se encuentra solamente en soluciones altamente ácidas en estado de equilibrio con sus óxidos. El catión Bi^{3+} es incoloro debido a la estabilidad de su configuración electrónica ($[\text{Xe}] 6s^2$) que impide transiciones electrónicas en longitudes de onda del espectro visible.

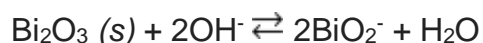
Al aumentar la alcalinidad del medio, el catión Bi^{3+} forma principalmente las especies monohidroxobismuto(III), (Bi(OH)^{2+}), y el catión bismutilo, (BiO^+).



A pH altamente alcalino se produce el hidróxido de bismuto(III), Bi(OH)_3 , que por deshidratación genera el trióxido de dibismuto, Bi_2O_3 , un sólido de color amarillo.



En medios extremadamente alcalinos se forma el anión bismutito, BiO_2^- .



1.7 APLICACIONES

El Bismuto cuenta con numerosas aplicaciones comerciales en las actividades humanas como representa en la **Figura 10**, principalmente en 3 sectores: la cosmetología,²⁶ la producción de pigmentos^{27,28} y en medicina,²⁹ pero también se tiene reporte de que es utilizado en la metalurgia para la fabricación de un gran número de aleaciones, en especial aleaciones con bajo punto de fusión. Algunas de estas aleaciones se utilizan en soldadura. El bismuto también se utiliza en sistemas de seguridad para la detección de incendios y en los sistemas de extinción, así como en la producción de hierro maleable.

El bismuto se emplea como catalizador en la fabricación de fibras acrílicas. El telurio de bismuto se emplea como semiconductor. El óxido, hidróxido, oxiclорuro, tricoloruro y nitrato de bismuto se utilizan en cosmética. En medicina el Bi se encuentra en la elaboración de varios medicamentos, sobre todo los que están destinados al tratamiento de gripes, alergias y diarreas, ejemplo de ello son sales, como el succinato, ortoxiquinoleato, subnitrato, carbonato, fosfato, etc.³⁰



Figura 10 Aplicación del Bi en productos comerciales.

No existen informes de exposición profesional durante la producción de bismuto metálico y productos farmacéuticos, cosméticos y químicos industriales. Puesto que el bismuto y sus compuestos no parecen ser responsables de intoxicaciones relacionadas con el trabajo, se considera el menos tóxico de los metales pesados que se utilizan actualmente en la industria. Los compuestos de bismuto se absorben a través de los tractos respiratorio y gastrointestinal. Los efectos sistémicos más importantes en el hombre y los animales se observan en los riñones y el hígado. Los derivados orgánicos producen alteraciones de los túbulos contorneados y pueden desembocar en nefrosis graves y, en ocasiones, mortales.

Es por estas razones que el metal Bismuto se puede utilizar en diversas áreas. En el campo de celdas solares tiene un papel importante, ya que como se ha mencionado anteriormente se intenta reemplazar a los metales Pb y Sn, debido a su toxicidad y poca estabilidad. Dentro de este campo se utiliza al

Bi^{3+} dentro de estructuras tipo perovskita y se ha demostrado que se puede incorporar en la estructura y puede ocupar la posición B dentro de la estructura cristalina de la perovskita, un ejemplo de esto lo demuestra J. Shin en 2018 reportó la síntesis del compuesto CsBiI_3 tipo perovskita como este autor podemos encontrar varios mas reportes en los cuales se demuestra la posibilidad de realizar el reemplazo.

Las eficiencias obtenidas aun no alcanzan las ya alcanzadas por el Pb o Sn, pero estamos en un buen camino para lograr obtener celdas solares libre de metales tóxicos que no dañaran el medio ambiente o la vida humana.

CAPÍTULO 2

2 ANTECEDENTES

La generación de energía renovable es una de las cuestiones vitales del siglo actual, y la energía solar puede ser un importante contribuyente a la producción de energía en el futuro, mientras que la producción de celdas solares está aumentando rápidamente, el precio de las mismas ha tenido una disminución. La siguiente generación de las celdas solares son las basadas en perovskitas híbridas de haluros orgánico-inorgánicas como capa de absorción activa en la celda solar.

En 2015 Byung-Wook Park *et al.*³¹ reportaron la síntesis de perovskitas híbridas basadas en Bi, para aplicación en celdas solares como se muestra en la **Figura 11**. La síntesis se llevó a cabo con agitación por dos horas de los precursores metilamonio y ácido yodhídrico para formar el yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), después se realizó la síntesis de la perovskita híbrida utilizando el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ó cesio (Cs) y yoduro de bismuto BiI_3 en una mezcla de solventes 7:3 dimetilformamida/dimetilsulfoxido respectivamente³², estas perovskitas híbridas tuvieron un band-gap de 2.1 eV para $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y 2.2 eV para $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ observando con esto que las perovskitas tienen la propiedad de semiconductor y volviéndose así aptas para su uso en celdas solares. Al construir la celda solar con estas perovskitas se obtuvo un factor de conversión de energía del 1% para la celda solar con el compuesto $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

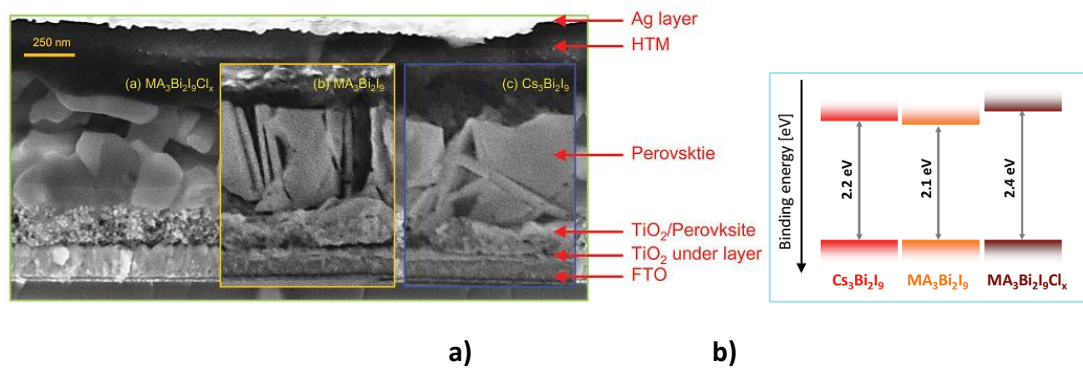


Figura 11 Configuración de celda solar construida **a)** y band-gaps obtenidos **b)** por Byung-Wook Park *et al.*

En ese mismo año Miaoqiang Lyu³³ *et al.*, reportaron un análisis de viabilidad del bismuto para reemplazar los materiales tipo perovskita a base de plomo o estaño en celdas solares, para el cual se realizó la síntesis de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, mediante una mezcla de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y BiI_3 en cantidades estequiométricas en 2 mL de metanol, que fueron puestos a reaccionar 30 minutos en ultrasonido, se dejó evaporar el metanol y se obtuvieron así los cristales de perovskita híbrida **Figura 12 b)** los cuales fueron analizados por UV-Vis y se encontró que tienen un band-gap de 2.48 eV, valor que le infiere la característica de semiconductor. La celda solar fue preparada utilizando el método de spin-coating de un paso en el cual los cristales antes obtenidos de la perovskita híbrida fueron disueltos en N,N-dimetilformamida (DMF) y así agregados dentro de la configuración de la celda solar **Figura 12 a)**, dicha celda mostro una eficiencia de $\sim 0.190\%$.

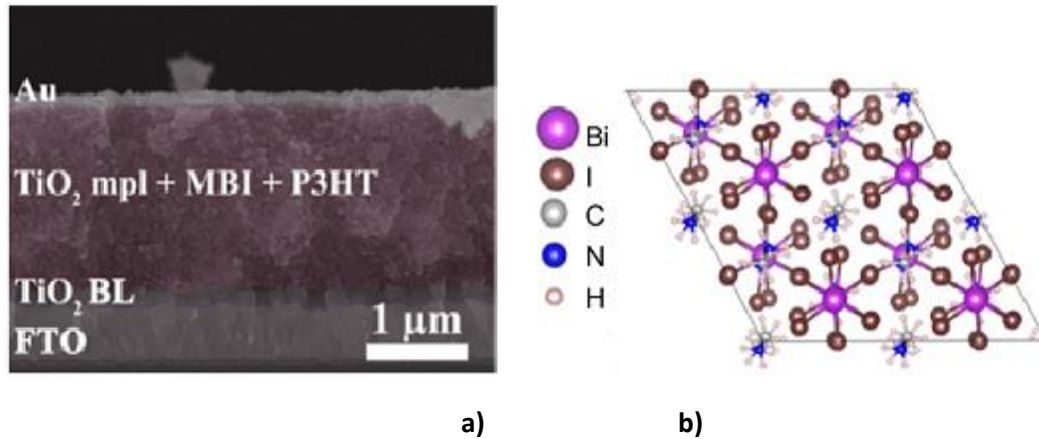


Figura 12 Estructura de celda solar fabricada **a)** y estructuras tipo perovskita sintetizadas **b)** por Miaoqiang Lyu.

En 2016 Robert L. Z. Hoye³⁴ *et al.* reportaron la síntesis de perovskita MBI (yoduro de bismuto metilamonio) representada en la **Figura 13 a)**, mediante el método de spin-coating en pasos secuenciales para la formación de la configuración de la celda solar. Para formar la película de perovskita se disolvió yoduro de metilamonio (MAI) en isopropanol y el BiI_3 se disolvió en DMF, primero se deposita la solución de BiI_3 sobre el sustrato y se aplicó 3000 revoluciones por minuto para después dejar secar por 30 min, seguido a esto se agregó sobre esta película la solución de MAI y se aplicaron 4000 revoluciones por minuto y se dejó secar por 1 hora a 100 °C. El análisis de UV-Vis a esta perovskita reveló que cuenta con una brecha energética de 2.04 eV que lo convierte en un material semiconductor, ya que si fuera un valor cercano a 3eV podría considerarse un aislante y si fuese cercano a cero sería un conductor. Un resultado más obtenido en esta investigación es el estudio de la estabilidad de la perovskita con el paso de los días, encontrado que esta

película de perovskita es estable hasta 26 días como se muestra en la **Figura 13 b)**, en comparación a otras perovskitas de Sn o Pb sintetizadas ya que tienden a degradarse en ambos casos debido a la poca estabilidad que tienen.

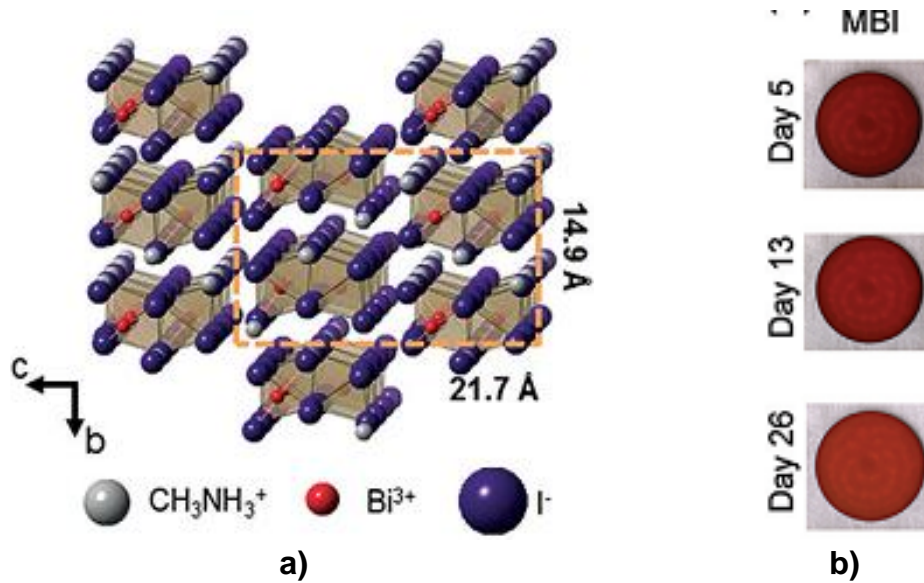


Figura 13 a) Estructura tipo perovskita y **b)** demostración de la estabilidad de las películas realizadas por Robert L. Z. Hoye.

Por otro lado, David M.³⁵ *et al*, reportaron en 2016 una celda solar híbrida orgánico-inorgánica **Figura 14 a)** basada en yoduro de bismuto y el dicatión 1,6-hexanodiamonio (HDA), sintetizando para ello el compuesto HDABiI₅, el cual mostró en el espectro de absorción electrónica un band-gap de ~2.1 eV como se muestra en las **Figuras 14 b)** y **c)** demostrando de esta manera que este compuesto es tipo-n, un semiconductor tipo-n es aquel que tiene

abundancia de electrones portadores en el material. Se confirmó la cristalinidad y orientación del compuesto con difracción de rayos X en polvo (XRD). La celda solar obtuvo un factor de conversión de energía del 0.027%. Estos resultados sugieren que el diseño de estructuras alternativas con valencia metálica diferente a dos puede permitir combinaciones de grupos catiónicos orgánicos y núcleos metálicos necesarios para materiales fotovoltaicos procesados en solución y no tóxicos.

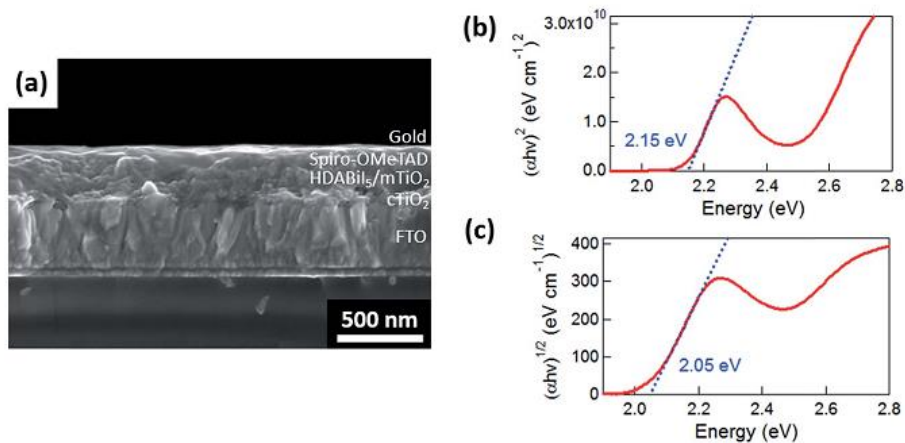


Figura 14 a) Imagen de microscopía electrónica de barrido transversal de un dispositivo HDABi₅ representativo, y **b)** Intervalo de banda directo y **c)** Diagrama Tauc indirecto de HDABi₅ depositados como películas delgadas en FTO, línea de base corregida para el sustrato FTO

Recientemente Chunfeng Lan³⁶ *et al.* en 2017 demostraron que las capas activas de $(\text{BiI}_3)_{1-x}(\text{MBI})_x$ muestran un gradiente en los colores de las películas delgadas debido a la concentración de MBI (**Figura 15 a**), cristalización y

morfología de la superficie. La introducción de MBI en BiI_3 resulta en una multi-absorción que afecta el desarrollo fotovoltaico de los compósitos. Algunos de estos composites demostraron una mejora en la salida fotovoltaica (**Figura-15 b**)) favoreciendo el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor PCE significativamente en las celdas solares de 0.44 V a 0.57 V y de 0.045% a 0.076% respectivamente, con esta mejora la potencia máxima a obtener de una celda solar se vio beneficiada. Mostrando el diseño estequiometrico para poder mejorar las celdas solares basadas en Bi.

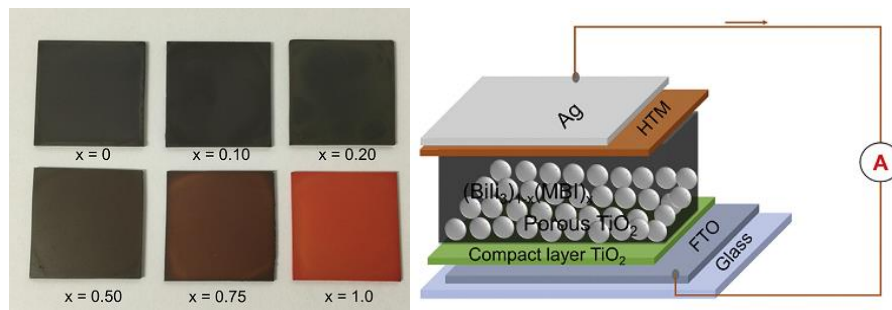


Figura 15 a) Películas fabricadas por el método de solución con diferentes concentraciones de Bi, **b)** configuración de la celda solar fabricada.

2.1 HIPÓTESIS.

La síntesis del yoduro con el catión imidazolium ($C_3N_2H_5$)⁺ y bismuto puede cristalizar en fase perovskita híbrida y sirven como capa activa dentro de una estructura de celda solar.

2.2 OBJETIVO GENERAL.

- Sintetizar y caracterizar la perovskita híbrida de bismuto para su potencial aplicación en celdas solares.

2.3 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Sintetizar y caracterizar el yoduro con el catión imidazolium ($C_3N_2H_5$)⁺, utilizando las técnicas RMN ¹H Y RMN ¹³C, UV-Vis, FTIR, DTA/TG y XRD.
- Sintetizar y caracterizar el compuesto híbrido utilizando BiI₃ y el yoduro de imidazolium ($C_3N_2H_5$)⁺, por las técnicas de RMN ¹H Y RMN ¹³C, UV-Vis, FTIR, DTA/TG y XRD.
- Construir el prototipo de la celda solar basado en la configuración vidrio/FTO/TiO₂/Perovskita/Spiro-OMeTad/Au.
- Evaluar los parámetros que describen el rendimiento del dispositivo: voltaje en circuito abierto (V_{OC}), la corriente de cortocircuito (I_{SC}), y el factor de llenado (FF). Estos parámetros se obtienen a través de la curva densidad de corriente contra voltaje (J-V).

CAPÍTULO 3

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La información estructural de un sólido/material se puede obtener a partir del uso diferentes técnicas para confirmar la obtención del producto esperado. Las técnicas que permiten obtener información estructural son los métodos difractométricos. El análisis de los datos obtenidos mediante estas técnicas permite conocer los parámetros de red, las distancias y ángulos de enlace etc. Esto es fundamental por que ayuda a conocer las propiedades físicas y químicas de muchos sólidos. La aplicación de la difracción en polvo es muy variada y es una de las herramientas mas utilizadas en todos los laboratorios de caracterización de materiales, debido a la información valiosa que proporciona.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos-X es una técnica no destructiva utilizada para la determinación de estructuras cristalinas. Es considerada una de las técnicas mas completas para caracterizar cualquier tipo de sustancia independiente de su composición química. Observando el espectro electromagnético en la **Figura 16** podemos ubicar los rayos-X en longitudes de onda entre 10 a 0.01 nm, lo que corresponde a frecuencias en el rango de 30 a 30 000 PHz (de 50 a 5000 veces la frecuencia de la luz visible). La naturaleza de los rayos-X al ser una radiación, le da la característica de poder atravesar cuerpos opacos, es invisible al ojo humano y es capaz de impresionar las películas fotográficas.

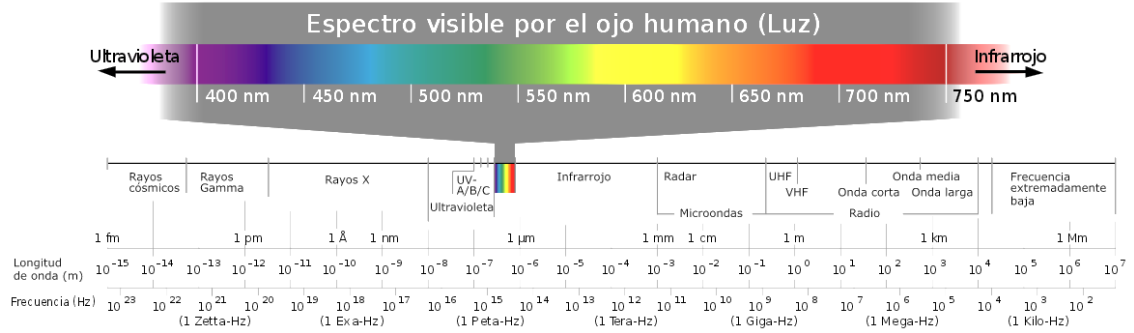


Figura 16 Espectro electromagnético. Rayos-X radiación penetrante, localizados en frecuencias en un rango de 30 a 30 000 PHz. Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos-X, mayor es su energía y poder de penetración.

La técnica de difracción de rayos-X tiene algunas variantes las cuales se enlistan en la siguiente **Tabla 2**.

Tabla 2 Variantes conocidas de la técnica de difracción de rayos-X.

| Método | Radiación | Muestra | Detector | Información suministrada |
|-------------------------------------|------------------|------------------|----------------------|--|
| <i>Difractómetro de polvo</i> | Monocromática | Polvo cristalino | Contador electrónico | Parámetros cristalinos Intensidades difractadas |
| <i>Difractómetro de monocristal</i> | Monocromática | Monocristal | Contador electrónico | Parámetros cristalinos Estructuras cristalinas |
| <i>Debye-Scherrer Precesión</i> | Monocromática | Polvo cristalino | Película fotográfica | Parámetros cristalinos |
| | Monocromática | Monocristal | Película fotográfica | Simetría cristalina Parámetros cristalinos |
| <i>Weissenberg</i> | Monocromática | Monocristal | Película fotográfica | Simetría cristalina Parámetros cristalinos |
| <i>Giratorio u Oscilante Laue</i> | Monocromática | Monocristal | Película fotográfica | Parámetros cristalinos |
| | Policromática | Monocristal | Película fotográfica | Simetría cristalina |

Experimentalmente, los rayos-X se producen en un tubo de vacío, al bombardear un blanco metálico, generalmente Cu o Mo, con electrones que provienen de un filamento incandescente y son acelerados por un campo eléctrico muy fuerte 30-40 kV. El haz de electrones ioniza los electrones de la capa K (1s) de los átomos metálicos y los rayos-X se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de capas de mayor energía; L (2p) o M (3p). esto da lugar a las líneas de emisión características K_{α} y K_{β} , que corresponden a las relajaciones, $L \rightarrow K$: $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ y $M \rightarrow K$: $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$,

respectivamente. cuando se requiere una radiación monocromática, se aíslan $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ y se elimina K_{β} con un filtro.

Los rayos-X interaccionan con los electrones de los átomos y son dispersados en diferentes direcciones, se produce un fenómeno de resonancia de manera que la radiación emitida por los electrones es la misma que la frecuencia de los rayos-X que inciden sobre la muestra (dispersión coherente). Es un fenómeno de dispersión elástica pues se conserva la longitud de onda y por tanto la energía.

Las condiciones geométricas de la reflexión son: *a)* los ángulos de incidencia y de reflexión deben ser iguales; *b)* el rayo incidente, el de reflexión y la normal al plano de reflexión deben estar en el mismo plano y perpendicular a aquel. Teniendo en cuenta estas consideraciones y suponiendo una serie de plano hkl , solo se producen interferencias constructivas cuando el camino recorrido por el rayo reflejado en un plano difiere del camino recorrido por el rayo reflejado en el plano consecutivo un múltiplo entero de la longitud de onda (**Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$**) como se observa en la siguiente **Figura-17**.

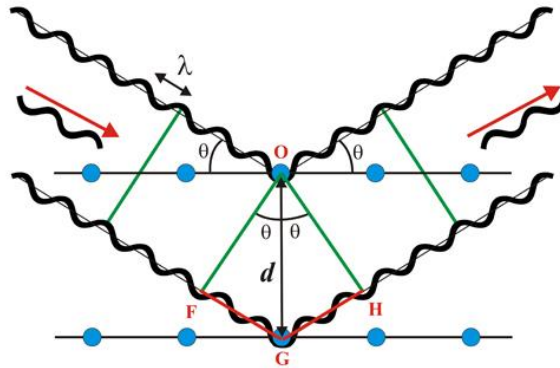


Figura 17 Representación geométrica de la condición de la difracción $n\lambda = 2d \sin\theta$

La variante de esta técnica utilizada en este proyecto es la difracción de rayos-X en polvo. La difracción de polvo es similar a la de monocristal ya que se trata de determinar dos pares de valores para los parámetros d_{hkl} e I_{hkl} . Sin embargo, la técnica es muy diferente ya que la muestra policristalina no se puede orientar en el espacio. Se trata de los granos orientados al azar. En este caso no se pueden diferenciar las reflexiones (1 1 0) de la (1 -1 0). El esquema de un aparato que mide difractogramas de polvo de rayos-X y el difractograma resultante típico se da en la **Figura 18**.

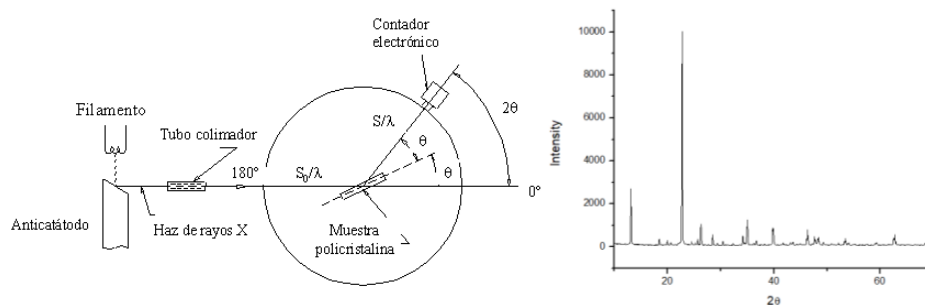


Figura 18 a) Esquema general de un equipo de difracción de rayos-X para muestras en polvo, **b)** ejemplo de un difractograma obtenido mediante esta técnica.

3.2 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico consiste en el estudio de la evolución de una propiedad de un compuesto en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura. Al someter a la muestra a un programa de temperatura controlado, bien enfriando o calentando a una determinada velocidad, bien, manteniendo la temperatura constante o la combinación de ambas, se pueden producir cambios en las propiedades, estructura o composición, interesantes de estudiar. Dentro de las técnicas de análisis térmico más comunes, se encuentran: termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); las técnicas utilizadas para esta tesis fueron DTA y TG.

3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

Se mide la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En función de que se produzca pérdida o ganancia de masa, se puede obtener información sobre procesos de descomposición, deshidratación, reducción, vaporización, oxidación, etc.

Las aplicaciones de esta técnica son:

- ❖ Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- ❖ Estudios composicionales.

- ❖ Determinación de purezas.
- ❖ Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- ❖ Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- ❖ Estudios cinéticos.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de; una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmosfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos, además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento. En cuanto a la muestra en general, la preparación para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades. La **Figura 19** muestra un esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

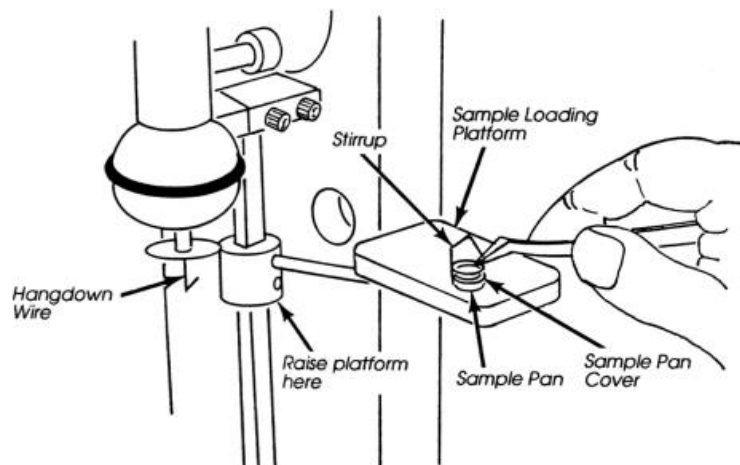


Figura 19 Esquema general sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Imagen tomada del manual DSC-7 de Perkin Elmer.

3.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico, que se relaciona con un cambio físico o químico (fusión, sublimación, transiciones de fase, etc.). Los instrumentos para estas mediciones constan de los siguientes componentes como se muestra en la **Figura 20**.

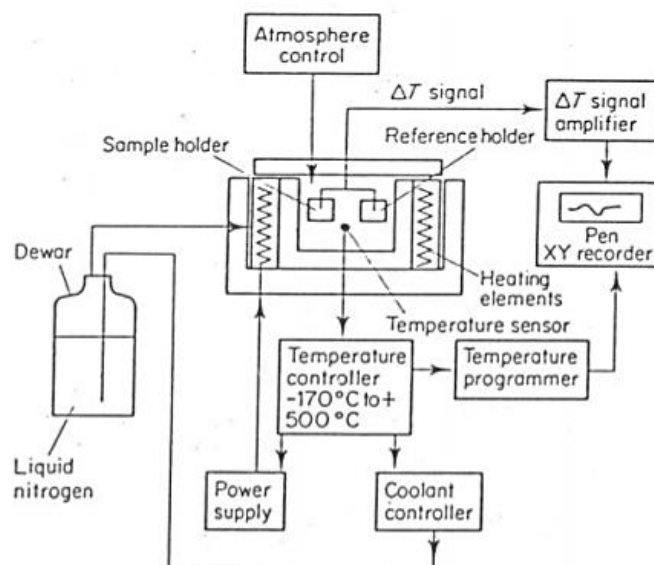


Figura 20 Esquema general de un termógrafo para DTA.

3.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un método espectroscópico de análisis no destructivo, que se basa en la absorción de energía de radiación electromagnética por parte de núcleos atómicos que tienen un momento magnético como se muestra en la **Figura 21**. Esta absorción ocurre en frecuencias características que dependen del tipo de núcleo y del entorno molecular en que se encuentran y solo tiene lugar en presencia de un campo magnético intenso.

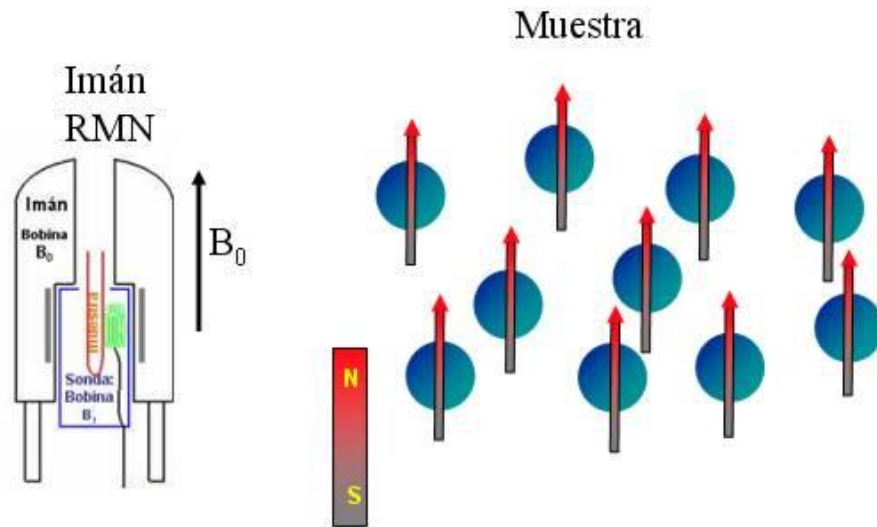


Figura 21 Fundamento de la RMN

Los momentos magnéticos de los distintos núcleos, en presencia de un campo magnético externo, se alinean respecto a dicho campo externo. Solo cuando se les aplica un pulso de radiofrecuencia, perpendicular al campo magnético externo, se les aparta del estado de equilibrio y así se observa su vuelta al mismo y se detecta la señal que genera.³⁷

Los equipos para RMN están formados por varios componentes, los más esenciales son: un campo magnético estable, intenso y homogéneo para polarizar los espines; una sonda compuesta por una o varias bobinas tanto para la excitación como la detección de los espines; un transmisor de radiofrecuencia de alta potencia para producir los pulsos y así generar la excitación; un programa de pulsos que controle con precisión los tiempos de los pulsos y entre pulsos; un sistema de detección para amplificar y detectar la respuesta; un digitalizador que convierta la señal en una forma que permita almacenarla en un ordenador y por último un ordenador para el control de todo

el sistema y para el procesado de la señal. El quema básico de un espectrómetro para RMN se muestra en la **Figura 22** ³⁸.

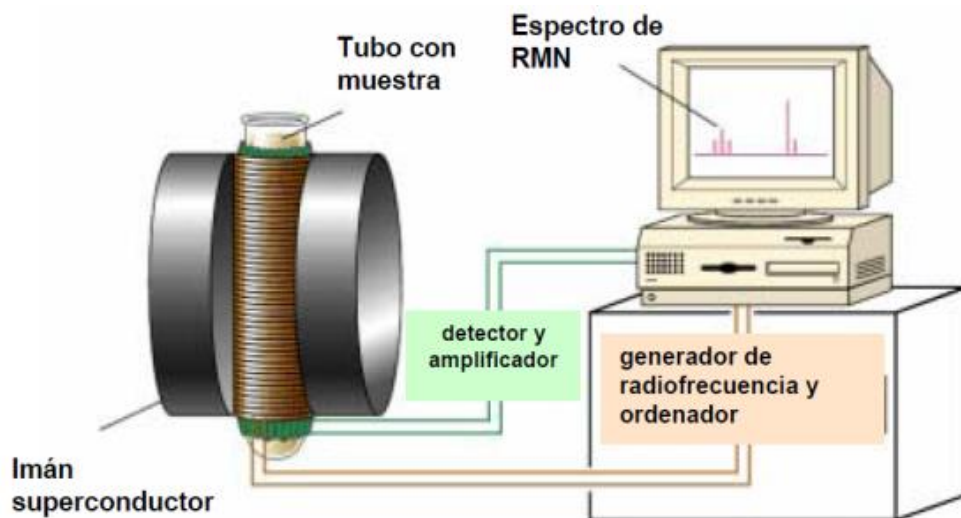


Figura 22 Esquema general de un equipo de RMN.

El imán es el elemento clave del equipo de RMN ya que este proporcionara el campo magnético, además, debe cumplir con ciertas condiciones en cuanto a la intensidad, homogeneidad y la estabilidad del campo magnético que puede generar. ³⁹

3.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Esta técnica se caracteriza por la absorción de la radiación infrarroja (IR) por las moléculas en vibración. Las moléculas presentes en la muestra absorberán energía de un haz de radiación infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula, es decir la molécula comenzara a vibrar de una determinada manera gracias

a la energía que se le suministra. En esta técnica pueden distinguirse dos tipos de vibraciones básicas: de tensión y de flexión. En la **Figura 23** se representan los dos tipos de vibración. Las vibraciones de tensión se caracterizan por los cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión son originadas por cambios en los ángulos que forman estos enlaces.⁴⁰

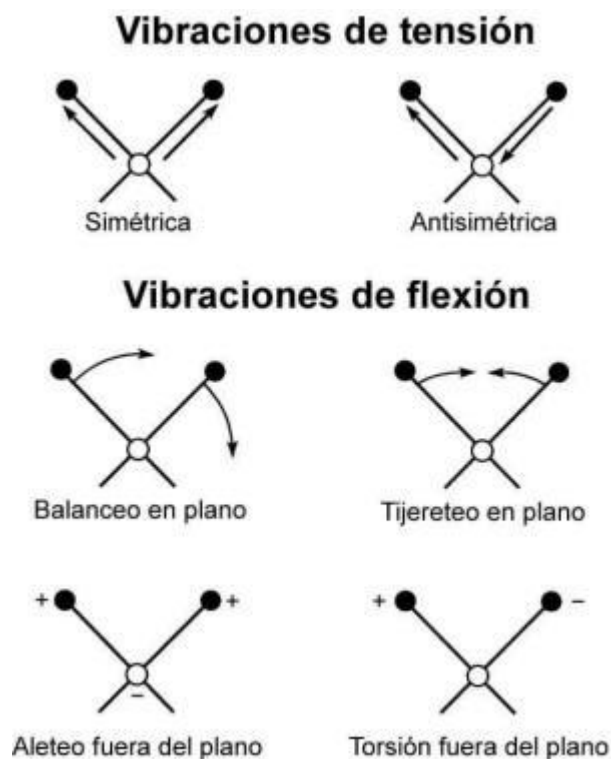


Figura 23 Vibraciones de flexión y de tensión en espectroscopia infrarroja.

El espectro obtenido al utilizar esta técnica presenta un espectro característico (huella dactilar) para cada molécula, esto es debido a que las moléculas tienen vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al

infrarrojo; con lo cual al analizar las longitudes de onda que absorbe cada sustancia, podemos obtener información de las moléculas que componen dicha sustancia.⁴¹ La información obtenida del espectro de IR con longitudes de onda comprendidas entre 4000 y 1300 cm^{-1} (infrarrojo medio) presenta bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrogeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona de longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano) la asignación de las bandas de absorción suele ser más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas esta generada por absorciones individuales sumadas, es la denominada zona de la huella dactilar ⁴².

3.7 ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopia visible es una de las técnicas más ampliamente y más frecuentemente empleadas en el análisis químico. Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color, es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras más. Las técnicas analíticas UV-Visible han recibido gran aceptación debido, entre otras a las siguientes razones:

- ❖ **Amplio campo de aplicación:** Como ya se ha mencionado, las técnicas espectroscópicas UV-Vis., son ampliamente empleadas ya que son muchas las especies que son activas en el Visible, y muchas más las

que con un tratamiento adecuado son capaces de formar especies coloridas. Lo mismo puede decirse de la espectroscopia UV.

- ❖ **Selectividad adecuada:** Aunque no es muy común si es posible tener interferencias en UV-Visible. Cuando esto ocurre, es posible emplear los métodos para análisis de multicomponentes. Otra alternativa es aislar el analito de la interferencia, o separa la interferencia misma.
- ❖ **Buena Exactitud y Precisión:** En estas técnicas espectroscópicas es normal tener errores relativos del 1 al 3 %, por lo cual se puede considerar que se tendrán resultados analíticos con un mínimo de incertidumbre si se procede en la forma correcta.
- ❖ **Facilidad y Conveniencia:** Aunque existen instrumentos altamente sofisticados acoplados a computadoras y con sistemas ópticos y electrónicos de alta precisión, es posible obtener resultados muy aceptables para análisis de rutina, con instrumentos o espectrofotómetros de los más sencillos en el mercado, a un costo muy accesible.

El espectro Ultravioleta y Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula y no caracterizan a la molécula como entidad. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV cercano o UV de cuarzo se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y heteroatómicos que tienen pares de electrones no compartidos,

son cromóforos potenciales y estos grupos son la base de la elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano. ⁴³

Para poder comprender más sobre esta técnica es necesario entender la teoría orbitales moleculares la cual establece que; Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía que es el orbital enlazante y otro de energía mayor, que es el orbital antienlazante (**Figura 24**). Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de dos átomos que se enlazan químicamente pueden ser de dos tipos y se conocen como enlaces σ y enlaces π .

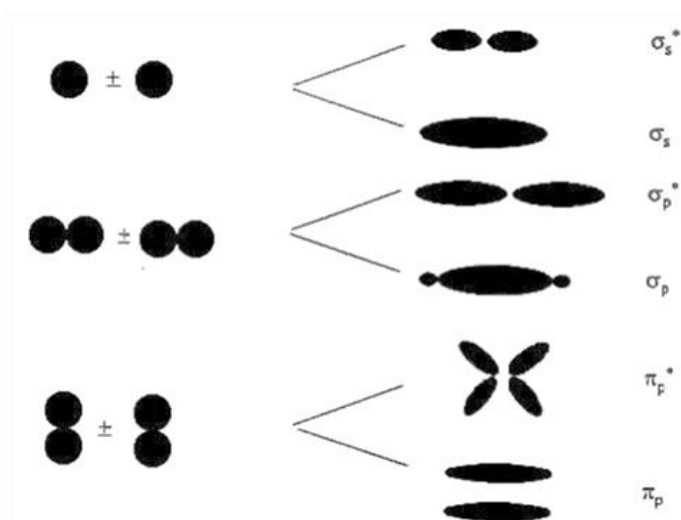


Figura 24 Formación de los orbitales σ y σ^* por traslapamiento frontal de dos orbitales atómicos s y p, así como enlaces π y π^* por traslapamiento lateral de los orbitales p.

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazantes: σ^* en el caso de un orbital molecular enlazante σ y π^* en el caso de un orbital molecular enlazante π . Los electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes en la molécula, se denominan electrones “n” o no enlazantes. En las moléculas orgánicas los electrones n están localizados principalmente en los orbitales atómicos de átomos como: Nitrógeno, Oxígeno, Azufre y del grupo de los halógenos. El diagrama de energía para los orbitales moleculares enlazante, antienlazante y no enlazante, así como las transiciones electrónicas posibles es el mostrado en la **Figura 25**. La absorción de energía radiante en el Ultravioleta o Visible por los electrones n, σ ó π resulta en la excitación de éstos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales antienlazantes. La absorción de radiación Ultravioleta o Visible es capaz de efectuar dichas transiciones.⁴⁴

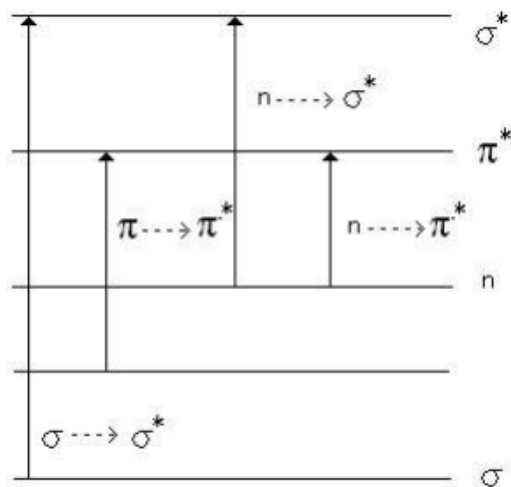


Figura 25 Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares y las transiciones posibles en éstos.

Mientras mayor sea la energía requerida para una determinada transición, menor es la longitud de onda de la radiación que debe suministrarse para conseguir tal fin; por ejemplo: la transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ para el propano requiere de radiación de 135 nm, la cual se encuentra en la región del Ultravioleta lejano por lo que es necesario un equipo de alto vacío si se desea estudiar dicha región del espectro.

La transición $n \rightarrow \pi^*$ es la que requiere de menor energía y mayor longitud de onda. Las cetonas y aldehídos saturados efectúan esta transición a una longitud de onda de aproximadamente 285 nm. Es necesario hacer notar que asociado a estas transiciones electrónicas existen cambios rotacionales y vibracionales en la molécula lo cual origina que el espectro obtenido se aun espectro de bandas y no un espectro de una o más líneas agudas, como sí ocurre en un átomo.⁴⁵

CAPÍTULO 4

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTACIÓN

Los espectros de resonancia magnética nuclear RMN ^1H y ^{13}C así como los espectros bidimensionales de correlación homonuclear y heteronuclear, se determinaron en un espectrómetro Bruker 400MHz. Los desplazamientos se describen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). El punto de fusión se obtuvo a través de un Mel-Temp. Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos a través de un Cary 100 utilizando celdas de cuarzo y ACN como disolvente.

4.2 REACTIVOS

Los reactivos y disolventes que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo se obtuvieron directamente de la casa comercial Sigma-Aldrich y se utilizaron sin previa purificación. La pureza de los reactivos se muestra en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3 Pureza de los reactivos utilizados en este proyecto.

| Reactivo | Pureza (%) |
|------------------|------------|
| Imidazol | 99 |
| HI | 55 |
| Tributil fosfato | 99 |
| BiI_3 | 99 |

4.3 SÍNTESIS DE YODURO DE IMIDAZOLIO (C₃H₅N₂I) COMPUESTO 1

El compuesto 1 se sintetizó a partir de imidazol (C₃H₅N₂⁺) sólido y una solución de HI al 20% en agua destilada, y previamente lavada con una solución de Tributil fosfato 0.36M en cloroformo. Las cantidades utilizadas para obtener el compuesto fueron; 2 gr de Imidazol y 10 mL de solución de HI, esta mezcla se vertió en un tubo de ensayo y posteriormente se comenzó la síntesis asistida por ultrasonido durante media hora. Al ser una síntesis de intercambio iónico se tapó el tubo de ensayo con papel Parafilm y se dejó a evaporación lenta. El producto obtenido fueron cristales color negro con un punto de fusión de 198 - 199°C. **RMN ¹H** (400 MHz, (CD)₃Cl₃) δ: 9.20 (s, 1H, H-2), 7.82 (s, 2H, H-4 , H-5). **RMN ¹³C** (100MHz, (CD)₃Cl₃) δ: 119.44 (C4 – C5), 134.38 (C2). **COSY (δ_H/δ_H):** 9.20/7.83 (H-2/H-5,H-4). **HSQC (δ_H/δ_C):** 7.82/119.44 (H-4,H-5/C4,C5), 9.20/134.38 (H-2/C2).

4.4 SÍNTESIS DE LA PEROVSKITA C₃N₂H₅BI₃ COMPUESTO 2

El compuesto 2 se sintetizó a partir del compuesto 1 sólido y BiI₃ en mezcla de solventes Etanol/Éter relación 3/1 respectivamente. La síntesis se llevó a cabo por ultrasonido durante media hora, después se vertió la solución a un tubo de ensayo y se dejó a evaporación lenta. El producto obtenido fue un sólido cristalino color rojo, con un punto de fusión de 261-263 °C. **RMN ¹H** (400 MHz, (CD)₃Cl₃) δ: 9.25 (s, 1H, H-2), 7.83 (s, 2H, H-4 , H-5). **RMN ¹³C** (100MHz, (CD)₃Cl₃)

δ : 119.90 (C4 – C5), 134.85 (C2). **COSY** (δ_H/δ_H): 9.25/7.83 (H-2/H-5,H-4). **HSQC** (δ_H/δ_C): 7.83/119.90 (H-4,H-5/C4,C5), 9.25/134.85 (H-2/C2).

4.5 DISPOSICIÓN FINAL DE LOS RESIDUOS

Los residuos peligrosos generados durante el desarrollo experimental de este proyecto serán dispuestos de acuerdo con el plan de gestión integral de residuos peligrosos establecido en la Universidad Autónoma de Nuevo León como se indica en la **Tabla 4**.

Tabla 4 Disposición de residuos peligrosos.

| Tipo | Disposición |
|--|--------------------|
| Soluciones salinas, sales ácidos y bases | Colector A |
| Solidos inorgánicos, sales inorgánicas | Colector B |
| Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados | Colector C |
| Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos halogenados | Colector D |
| Muy toxico, cancerígeno, orgánico | Colector E |
| Muy toxico, cancerígeno inorgánico | Colector E |
| Sales de metales preciosos | Colector F |
| Combinaciones orgánicas solidas | Colector G |

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ANALISIS DE RMN ¹H PARA EL COMPUESTO 1

En el espectro de RMN ¹H para el compuesto 1 se presenta en la **Figura 26** en altas frecuencias se pueden observar dos señales correspondientes a los protones en las posiciones H-2, H-4 y H-5. La señal correspondiente para el H-2 es la que se observa con un desplazamiento de 9.20 ppm, la siguiente señal observada en un desplazamiento de 7.81 ppm que integra para los dos protones en posiciones H-4 y H-5 debido a que se encuentran en un ambiente químico parecido es posible observarlas en una señal simple. La señal que se puede observar cerca de 5.129 ppm es debida al protón unido al nitrógeno (N-H), el cual tiene la propiedad de intercambiarse con los protones del solvente y generar una señal ancha y de baja intensidad. La señal observada en 2.06 ppm es debida al solvente y la localizada en 0.00 ppm es correspondiente al TMS. La asignación de estas señales se corrobora con el espectro de dos dimensiones **COSY**.

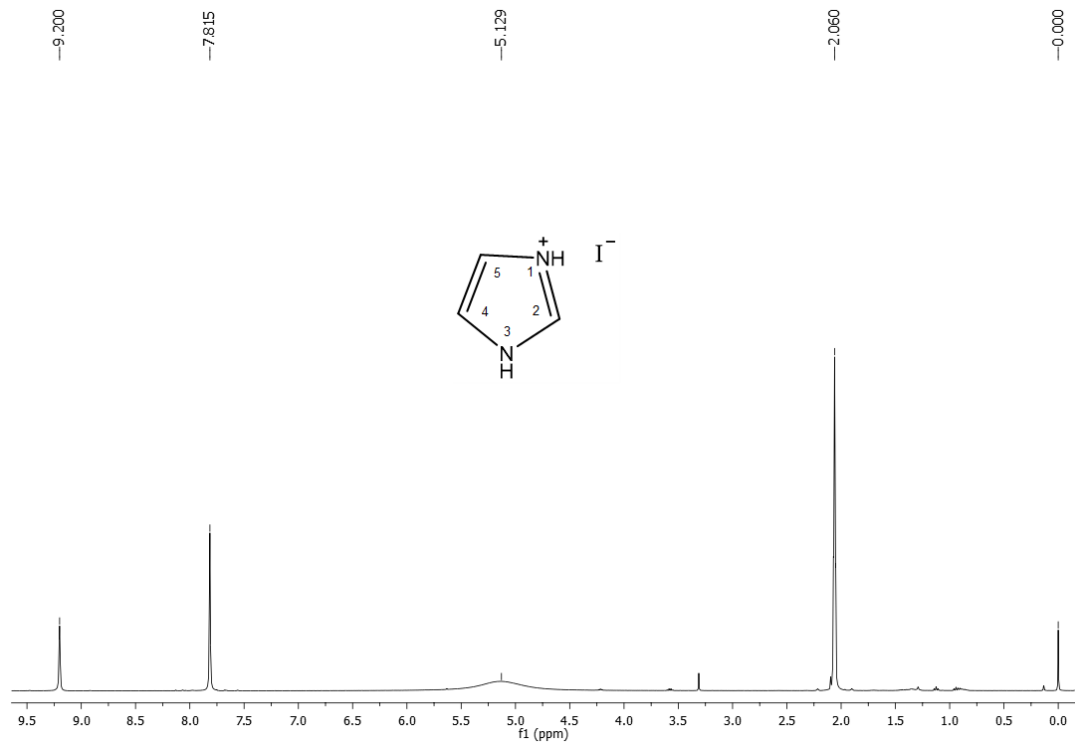


Figura 26 Espectro de RMN- ^1H del compuesto 1 en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

5.2 ANALISIS DE RMN- ^{13}C PARA EL COMPUESTO 1

El espectro de ^{13}C se muestra en la Figura 27, en el cual se pueden observar tres señales de las cuales dos son correspondientes a los carbonos localizados en la estructura del yoduro de imidazol. La señal localizada en un desplazamiento de 134.82 ppm es correspondiente al C2, la señal observada en 119.90 es debida a los dos carbonos C4 y C5 dentro del anillo de cinco miembros del compuesto 1, ya señal observada en 205.87 ppm es debida al solvente utilizado. La asignación se comprobó con el espectro de dos dimensiones **HSQC**.

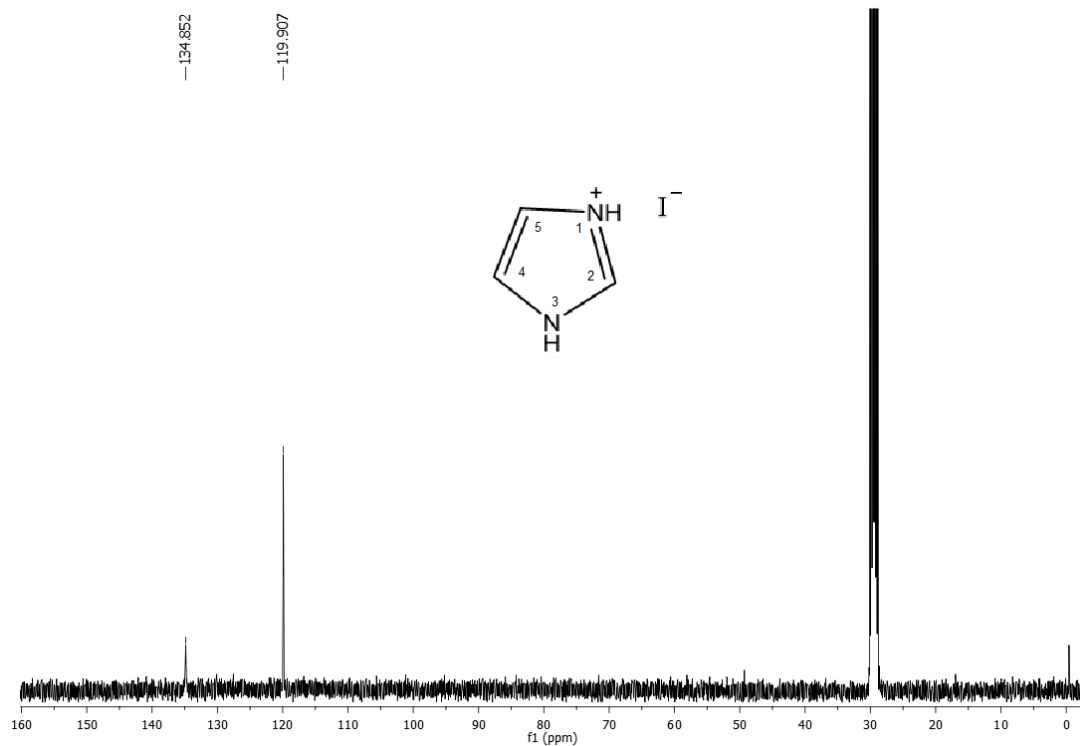


Figura 27 Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto 1 en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

5.3 ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

En los siguientes espectros se analiza y compara los resultados obtenidos por esta técnica de caracterización para el compuesto 1. En la **Figura 28 a)** se presenta el espectro de absorción para la materia prima imidazol, el cual solo presenta una señal de absorción cerca de los 205 nm correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$, que es característica de los grupos nitro que tiene esta especie, además podemos comparar lo obtenido con lo encontrado en la literatura reportado por F. Peral *et al*,⁴⁶ en el cual se observa comportamiento igual en el desplazamiento de la señal. Para el compuesto 1 se realizó de igual forma el espectro de absorción encontrando para este nuevas señales en 362 nm correspondiente al grupo C=N que no se mostraba anteriormente en el espectro del imidazol esto podría deberse a la influencia del I sobre el imidazol que ahora desprotege el anillo logrando con esto que la transición sea visible, en un desplazamiento de 292 nm la transición se asocia al Yodo (I⁻), esto comparado con un análisis realizado por Gustavo R.⁴⁷ en 1992 en el cual se analizó agua de mar para observar el "I" Yodo presente, la señal de absorción se encuentra a desplazamiento cercano al obtenido en este proyecto, el cual corresponde a una transición $n-\pi^*$, a un desplazamiento de 247 nm se puede observar la señal de absorción para la transición $\pi-\pi^*$ que presenta el C=C del compuesto. Para poder observar las transiciones de la materia prima y del compuesto se eligió como solvente el acetonitrilo (ACN), ya que tiene un cutoff en 190 nm, y permite observar de manera clara la señal de absorción del imidazol y del compuesto 1. ^{48,49,50}

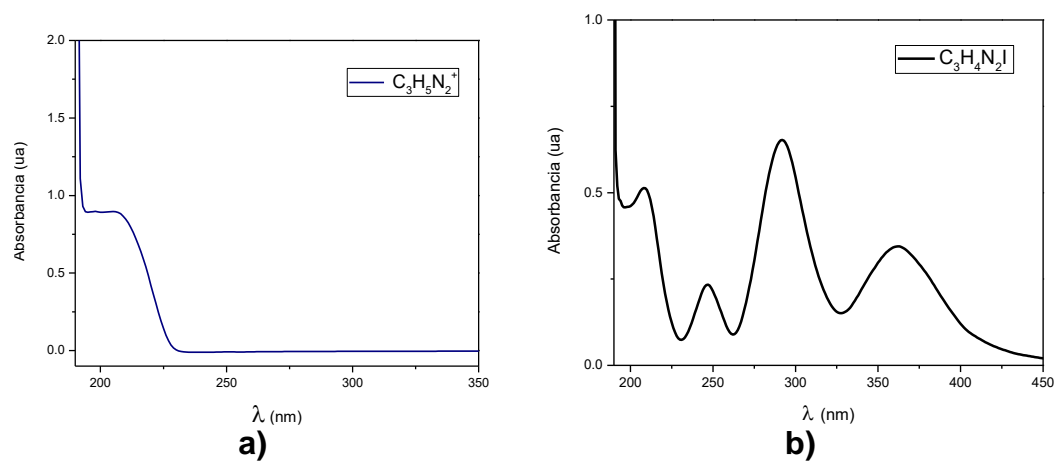


Figura 28 a) Espectros de UV-Vis en ACN a) imidazol (materia prima), **b)** ($C_3H_5N_2I$) Compuesto 1.

5.4 INFRARROJO FTIR

El espectro de FTIR presentado en la Figura 29, permiten comparar las señales obtenidas para la materia prima⁵¹ y el compuesto 1, para poder corroborar la síntesis del compuesto. Se puede observar que para el compuesto 1 en confrontación con la materia prima se tiene una disminución de la intensidad de algunas señales en la región de la huella dactilar de los compuestos, como es el caso de la señal que se observa en 700 cm^{-1} que corresponde a un estiramiento N-H para ambas especies, y en algunos casos se obtiene un desplazamiento de la señal; como en el caso de la señal en 3018 cm^{-1} en el caso de la materia prima que cuando se tiene el compuesto 1 esta señal se desplaza a 3100 cm^{-1} , otro caso similar es el que se tiene para el estiramiento correspondiente al C-H el cual pasa de 2794 a 2800 cm^{-1} , lo cual nos indica que el Yodo presente en el compuesto tiene un fuerte impacto dentro del compuesto. Los resultados se resumen en la Tabla-5

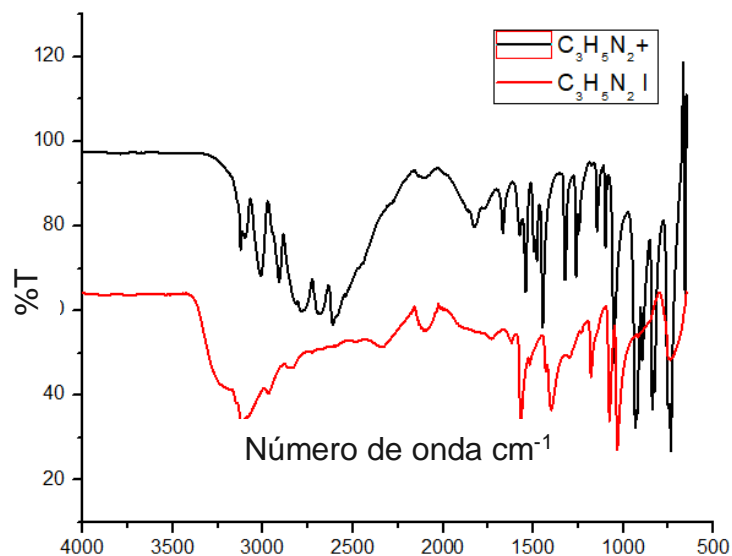


Figura-29 Espectro de FTIR línea negra materia prima ($C_3H_5N_2^+$), línea roja compuesto 1 ($C_3H_5N_2I$).

Tabla-5 Resumen de señales observadas en el espectro de FTIR

| | N-H Estiramiento | C-N Estiramiento | C-H Estiramiento | C-H Estiramiento | N-H Estiramiento | N-H Flexion |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| $C_3H_5N_2^+$ | 3018 cm^{-1} | 1448 cm^{-1} | 3100 cm^{-1} | 2794 cm^{-1} | 700 cm^{-1} | 1541 cm^{-1} |
| $C_3H_5N_2I$ | 3100 cm^{-1} | 1440 cm^{-1} | 3100 cm^{-1} | 2800 cm^{-1} | 700 cm^{-1} | 1550 cm^{-1} |

5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

Los espectros de difracción de rayos-X se presentan en la **Figura 30** en el cual podemos observar las señales de difracción obtenidas para la materia prima y el compuesto 1. El espectro de difracción para la materia prima mostro señales en el eje 2θ , las cuales corresponden a los planos -102, -111, 110, 111 y 100, las cuales, si se comparan con las reportadas en la literatura en la ficha, 00-022-1759 correspondiente al imidazol confirma la pureza de la materia prima ya que no se observan otras señales que no correspondan al imidazol. Para el caso del compuesto 1 se tiene un espectro de referencia (**Figura 30 c**) reportado por Mahendra K. *et al*,⁵² en el cual podemos observar que las señales características de reflexión son 404, 026 y 022 en 2θ , en el espectro obtenido (**Figura 30 a**) se puede observar la correspondencia a los mismos planos (404, 026 y 022) del espectro de referencia, confirmando así la obtención del compuesto, se observa una disminución en las señales de difracción lo que podría sugerir un mal acomodo de la muestra al momento de hacer el espectro, lo cual no favorece la reflexión, otra explicación a esto es que el grado de cristalinidad de la muestra no es el mismo al utilizado en la referencia.

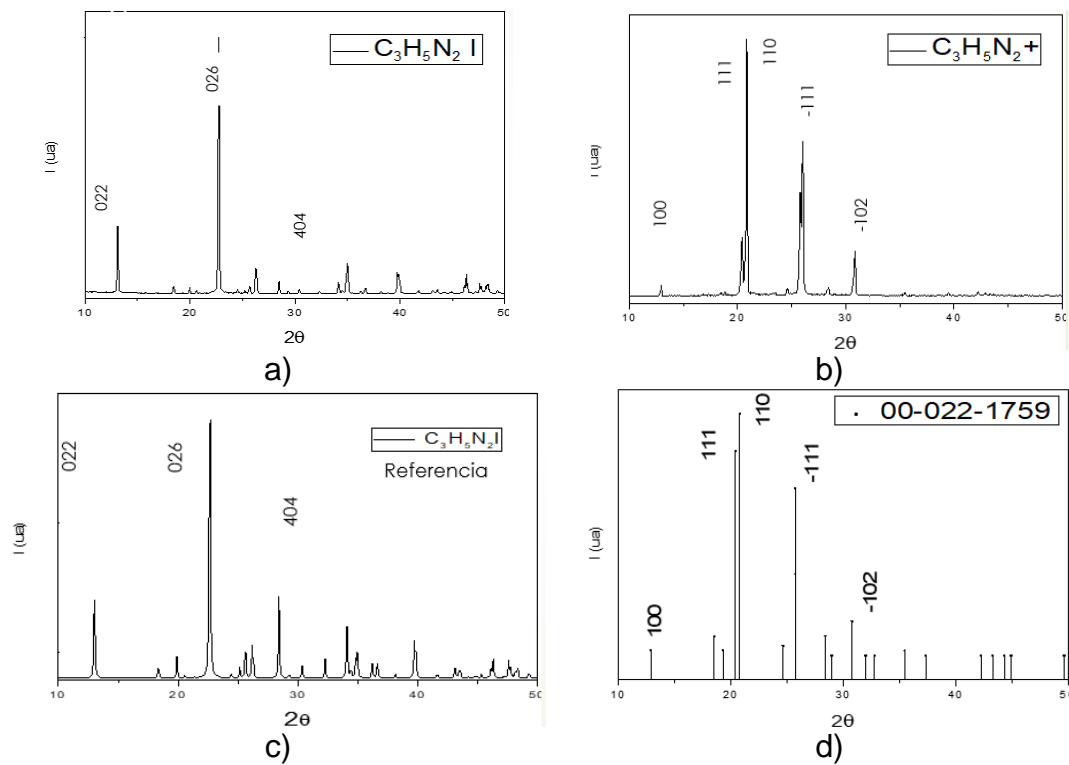


Figura 30 Difracción de rayos-X en polvo **a)** Compuesto 1, **b)** espectro de referencia del compuesto 1, **c)** materia prima imidazol y **d)** ficha de referencia del imidazol.

5.6 ANÁLISIS TÉRMICO DTATG

El termograma presentado en la **Figura 31** muestra el comportamiento de la materia prima; en el cual se observa en la línea roja una señal correspondiente a un fenómeno endotérmico en los 89°C, correspondiente al punto de fusión de la materia prima, y por último podemos observar que esta tiene una degradación que comienza en los 172°C y termina en 235°C y que es correspondiente a una pérdida de masa de 99% que se corrobora en la ecuación 2, la cual toma en consideración el peso molecular del compuesto o fragmento de la molécula que se degrada, entre el peso total de la especie, comprobando numéricamente que el porcentaje teórico obtenido de la degradación valida el dato obtenido en el termograma. El comportamiento que se muestra en el termograma es característico de esta especie química.

$$\%C_3H_5N_2 = \frac{\%PM}{PM\ total} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

$$\%C_3H_5N_2 = \frac{195.9\ g/mol}{195.90447\ g/mol} \times 100 = 99\% \dots\dots\dots(2)$$

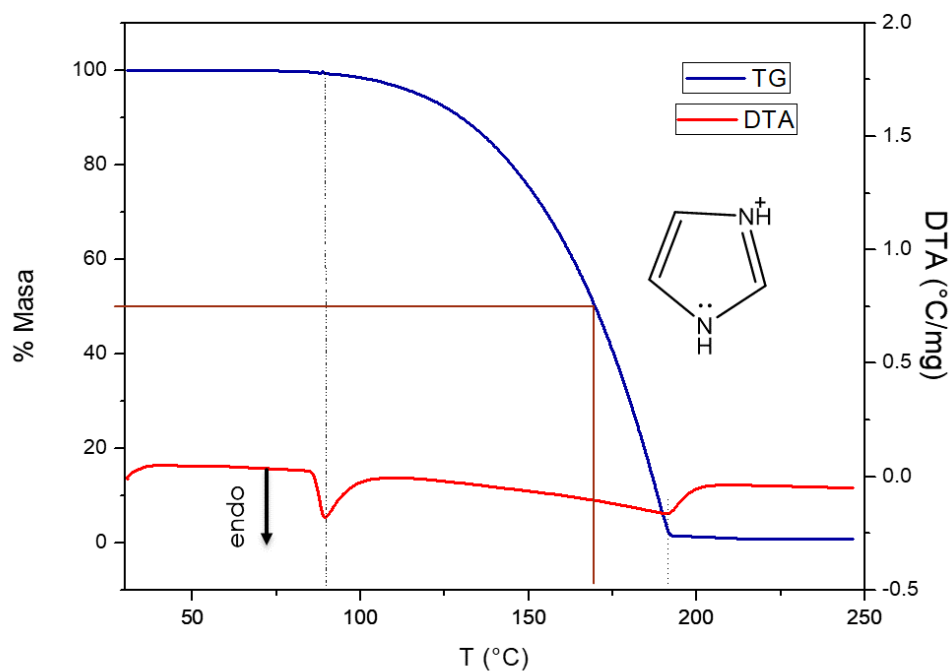


Figura 31 Termograma DTA/TG para la materia prima en atmosfera de aire.

En el caso del compuesto 1 el termograma presentado en la **Figura 32** se puede observar dos degradaciones, esto es debido a la presencia del ion I^- , la primera degradación comienza a los 199°C como muestra la línea azul y en el caso de la línea roja esta presenta un efecto endotérmico debido a la degradación del fragmento CH_3N_2 , pasando por el punto de fusión del compuesto 1 en 203°C , y esta primera degradación termina en 218°C , teniendo una pérdida de masa del 21%, la segunda degradación comienza en 220°C y culmina en 332°C y tiene una pérdida de masa del 79% que corresponde al fragmento $\text{C}_2\text{H}_2\text{I}$. Comparando estos resultados obtenidos con lo reportado por A. Efimova et al,⁵³ se observa el mismo comportamiento térmico para el compuesto 1, lo que reafirma la obtención del mismo, además

de que tomando en cuenta este análisis térmico podemos ver que la materia prima (compuesto 1) para poder sintetizar la perovskita promete tener un punto de fusión elevado lo que permitiría utilizar la perovskita dentro de una estructura de celda solar, sin que sufra alguna degradación generada por efectos de la temperatura.

$$\%CH_3N_2 = \frac{43 \text{ g/mol}}{195.9 \text{ g/mol}} \times 100 = 21\% \dots \dots \dots (4)$$

$$\%C_2H_2I = \frac{154.9 \text{ g/mol}}{195.9 \text{ g/mol}} \times 100 = 79\% \dots \dots \dots (5)$$

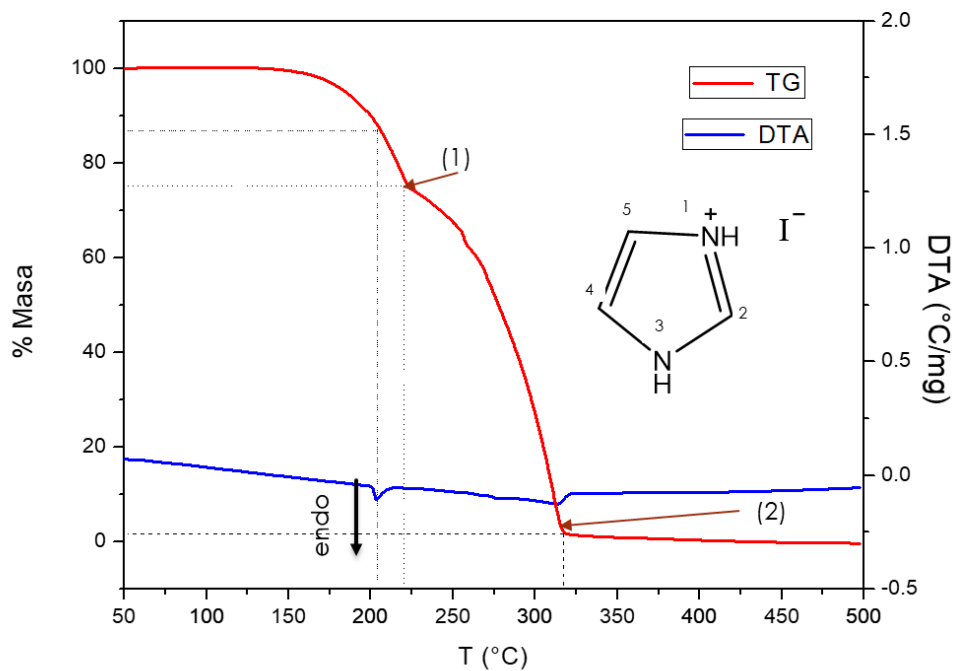


Figura 32 Termograma DTA/TG para el compuesto 1 en atmósfera de aire.

5.7 ULTRAVIOLETA VISIBLE UV-VIS PARA EL COMPUESTO 2 (PEROVSKITA)

En la **Figura 33** se presenta el espectro de UV-Vis del compuesto 2 en el cual se observan tres señales de absorción, en comparación al espectro de UV del compuesto 1 en el cual se observan 4 señales. La primera señal de absorción corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ del imidazol localizada en 205 nm debido a que es una señal característica de este grupo; también se observa en el espectro del compuesto 1. La señal que se encuentra en 247 nm es la señal correspondiente al enlace C=C que es una transición $\pi-\pi^*$, la siguiente señal en 285 nm es debida a la transición que presenta el yodo, esta tuvo una disminución de intensidad esto podría ser debido al efecto del bismuto que desprotege al imidazol y al yodo.

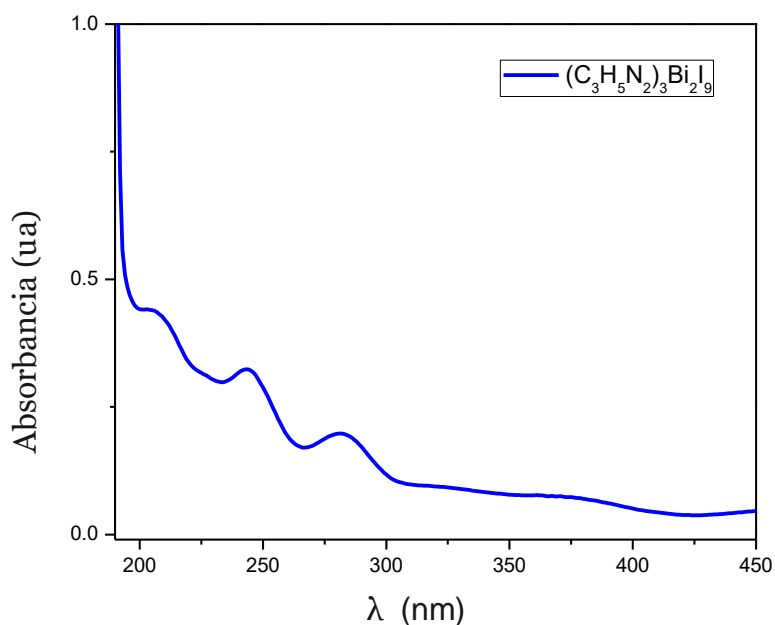


Figura 33 Espectro de UV-Vis del compuesto 2 en ACN

5.8 INFRARROJO FTIR PARA LA PEROVSKITA $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

El producto obtenido de la primera cristalización para la obtención de la perovskita fue molido en mortero ágata para poder ser analizado por FTIR, y se denominaron P1, P2 y P3 como se muestra en la **Figura 34**.

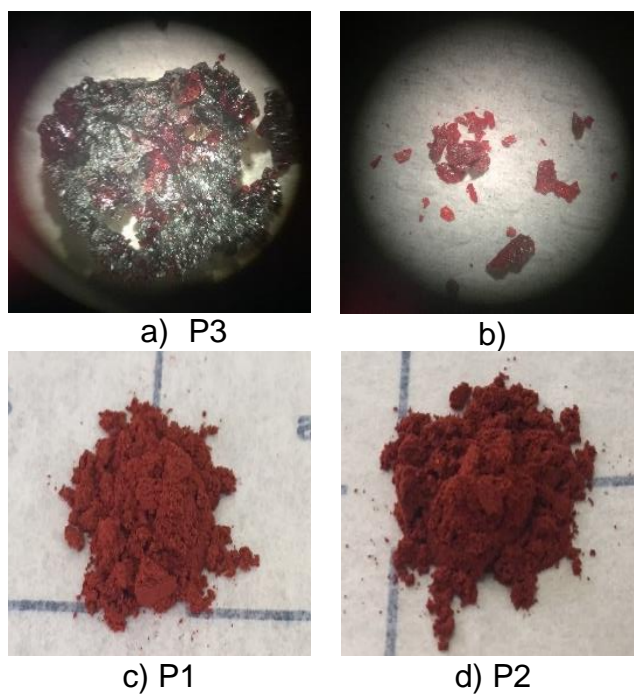


Figura 34 a) Producto de síntesis de perovskita, b) cristales de perovskita frágiles, c) sólido rojo molido en mortero ágata y d) sólido rojo molido en mortero ágata.

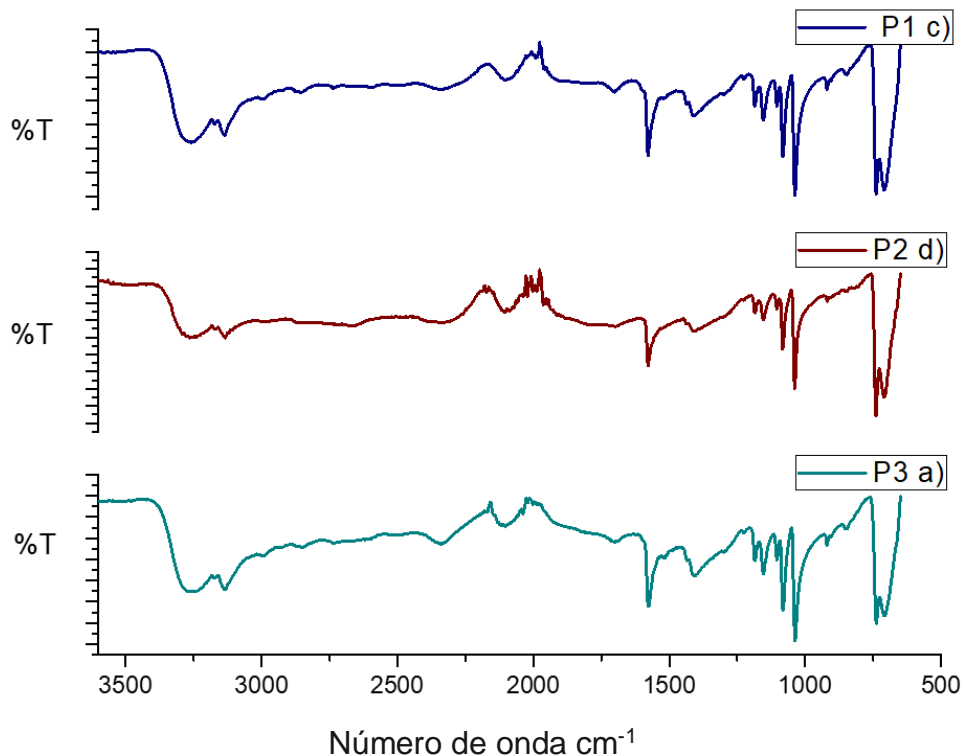


Figura 35 Espectros de FTIR de los productos de síntesis P1, P2 y P3.

Debido a que del producto mostrado en la **Figura 35 b)** se obtuvieron pocos cristales no se realizó el espectro de FTIR de esta muestra. Para los productos P1, P2 y P3 podemos observar en el espectro señales correspondientes al estiramiento del enlace N-H en 3100 cm^{-1} , la siguiente señal está localizada en 1580 cm^{-1} correspondiente a un flexión del enlace N-H y por ultimo se observa cerca de 720 cm^{-1} una señal que corresponde al estiramiento N-H. Todos estos datos se compararon con lo reportado por Tianyue Li et al,⁵⁴ en donde reportaron la síntesis y caracterización de una perovskita con la misma estructura a la buscada en este proyecto encontrando correspondencia en estas señales, esta es una forma de comprobar que se logró sintetizar la perovskita.

Debido a que los productos obtenidos en esta primera síntesis fueron cristales muy frágiles, se procedió a recrystalizar y se procedió a realizar nuevos espectros de FTIR esperando obtener los mismos comportamientos. Los espectros se presentan en la **Figura 36**. Los productos obtenidos de esta recrystalización fueron asignados como CM1 (P1), CM2 (P2), CM3 (P3) y CM4 corresponde a una nueva recrystalización. En los que se puede observar lo esperado ya que todos tienen un mismo comportamiento y las señales características del compuesto siguen presentes sin perder intensidad.

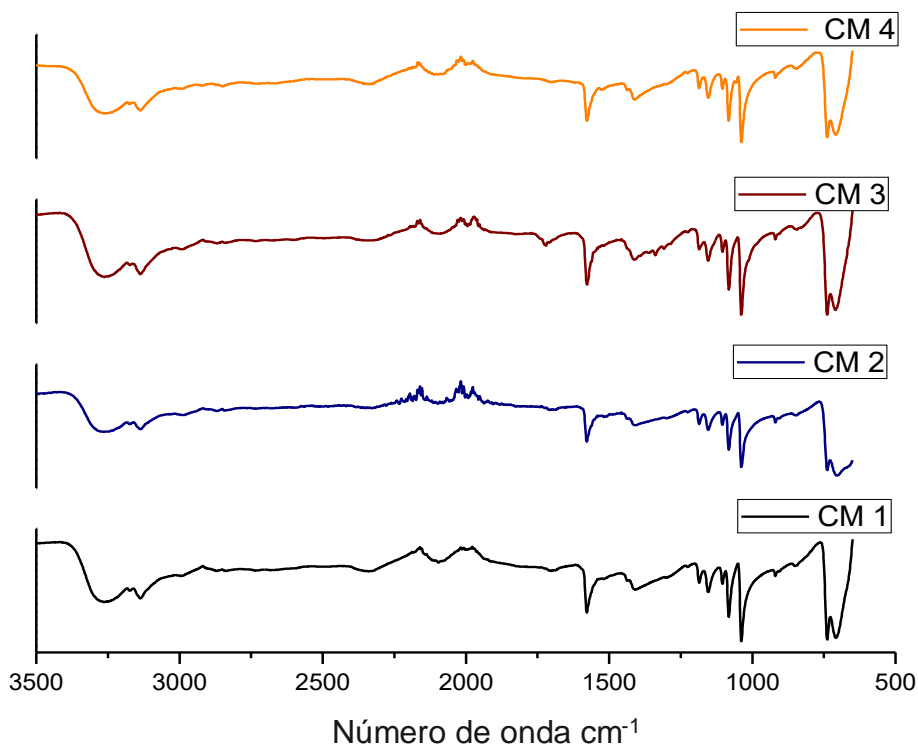


Figura 36 Espectros de FTIR de la perovskita recrystalizada.

5.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X PARA LA PEROVSKITA $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Con el fin de corroborar el compuesto obtenido se realizaron espectros de difracción de rayos-X, de los productos de síntesis P1 y P2 en los cuales se pueden observar señales de difracción que tienen correspondencia en 11.4° , 24.6° , 26.7° y 30.8° en 2θ que son correspondientes a los planos 111, 106, 224 y 322. Comparando con el espectro de referencia de la figura **c)** podemos observar que estas difracciones (11.4° , 24.6° , 26.7° y 30.8° en 2θ) son características de la perovskita, estas difracciones demuestran que la síntesis de la perovskita es correcta pero no se obtiene la cristalinidad adecuada para poder observar estas señales mas intensas, como se muestra en las **Figuras 37 a) y b)**, es debido a esto que se procedió a recrystalizar los compuestos esperando obtener señales de difracción con mayor intensidad para realizar la asignación inequívoca de las difracciones y asegurar la obtención de la perovskita.

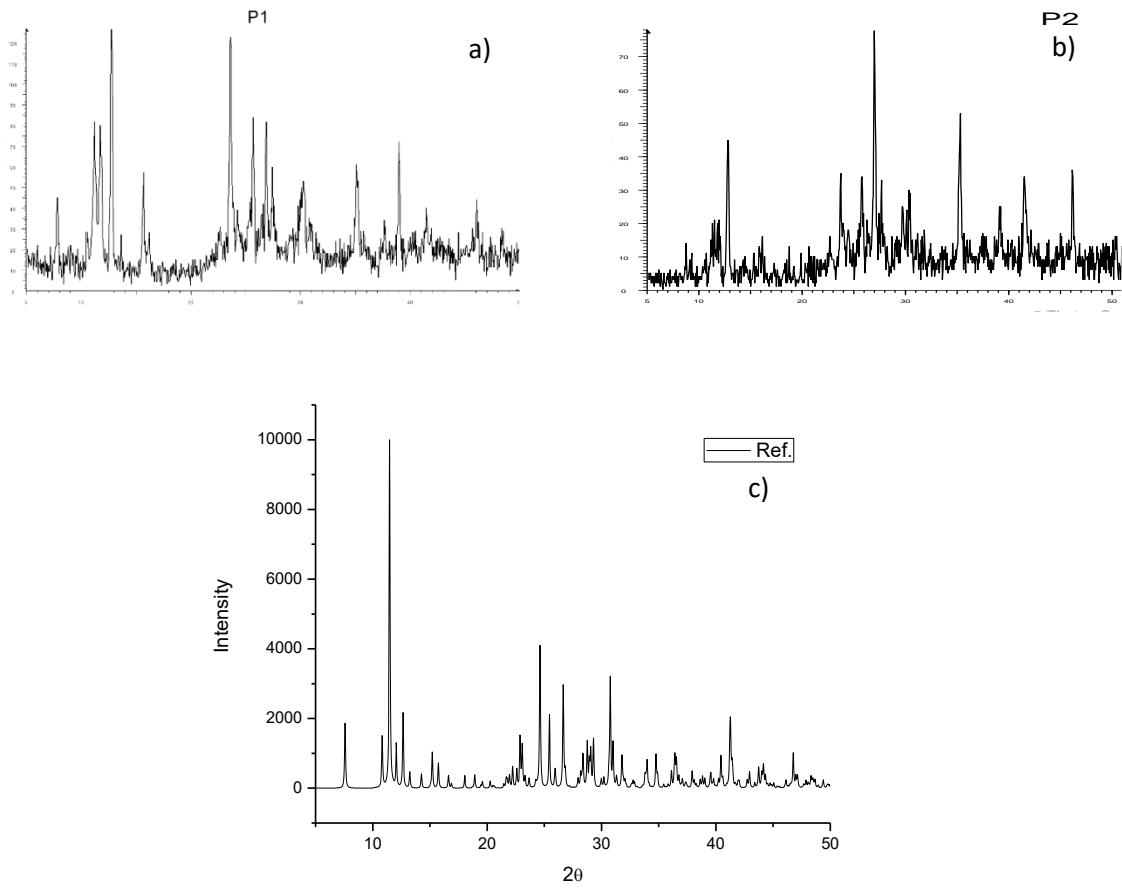


Figura 37 Espectros de difracción de rayos-X en polvo **a)** producto de síntesis P1, **b)** producto de síntesis P2 **c)** espectro de referencia de perovskita de yoduro de imidazolio bismuto.

5.10 ANÁLISIS DE RMN ¹H PARA LA PEROVSKITA (C₃H₅N₂)₃Bi₂I₉

En el espectro de RMN de ¹H que se muestra en la **Figura 38** que corresponde a la perovskita; se observan dos señales en el área de los aromáticos correspondientes a los protones en el anillo de imidazol. La primer señal que observamos es en un desplazamiento de 7.83 ppm que se asigno a los protones en las posiciones H-4 y H-5, que en comparación al yoduro de imidazolio sintetizado anteriormente solo tienen un ligero desplazamiento como se muestra en la **Tabla 6**, al igual H-2 muestra un ligero cambio en desplazamiento. Lo que implica que el catión Bi³⁺ no causa un gran efecto sobre los protones del compuesto. El protón del N-H no se observa debido a su intercambio rápido con el solvente.

Tabla 6 Comparación de desplazamientos de la señal de los protones en (C₃H₅N₂)₃Bi₂I₉

| | H-4 y H-5 (ppm) | H-2 (ppm) |
|--------------------|-----------------|-----------|
| Yoduro de imidazol | 7.18 | 9.20 |
| Perovskita | 7.83 | 9.25 |

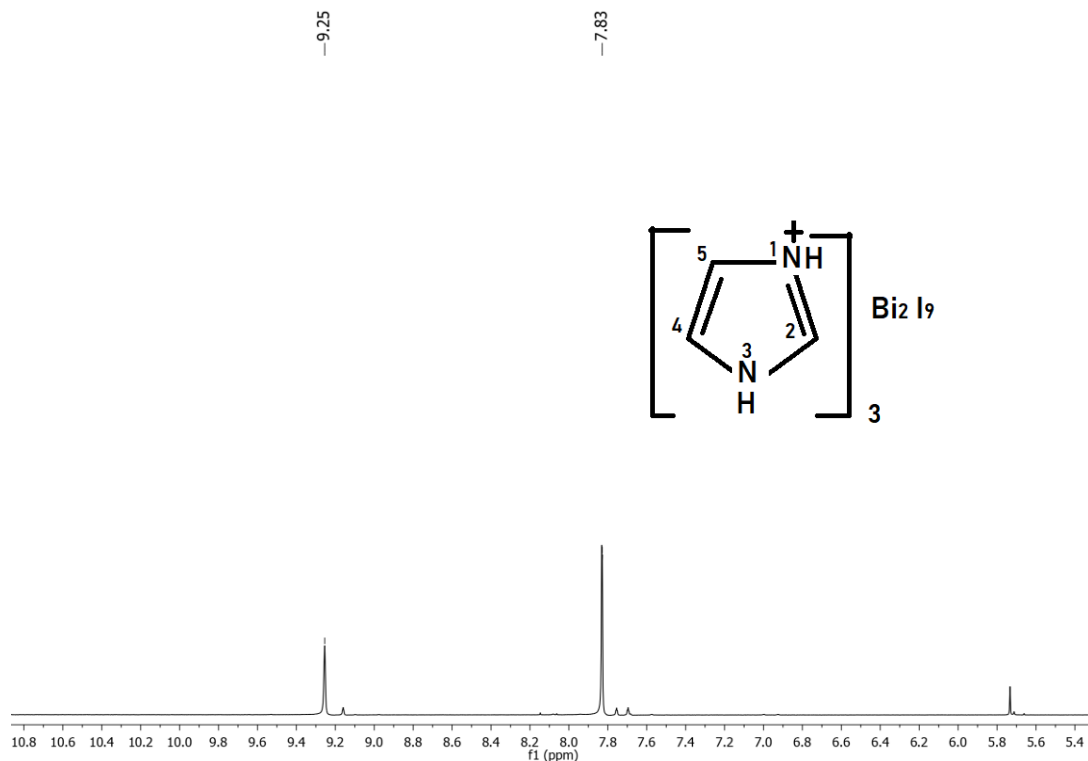


Figura 38 Espectro de RMN- ^1H de $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

5.11 ANÁLISIS DE RMN ^{13}C PARA LA PEROVSKITA $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

En la **Figura 39** se observa el espectro de RMN- ^{13}C de $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en el cual podemos observar dos señales correspondientes a los carbonos presentes en la molécula, la primer señal está a un desplazamiento de 119.80 ppm correspondiente a los carbonos en posición C-4 y C-5, estos se encuentran en ambientes químicos similares es por eso que aparecen en el mismo desplazamiento. La siguiente señal es la del C-2 en un desplazamiento de 135.07 ppm, este carbono se encuentra entre dos N que le roban densidad electrónica y es por eso que la señal se desplaza. En la **Tabla 7** se comparan los desplazamientos en la señal del carbono en el yoduro de imidazol y en la

perovskita observando que no hay gran diferencia en los valores, concluyendo que el Bi^{3+} no tiene gran efecto en la estructura.

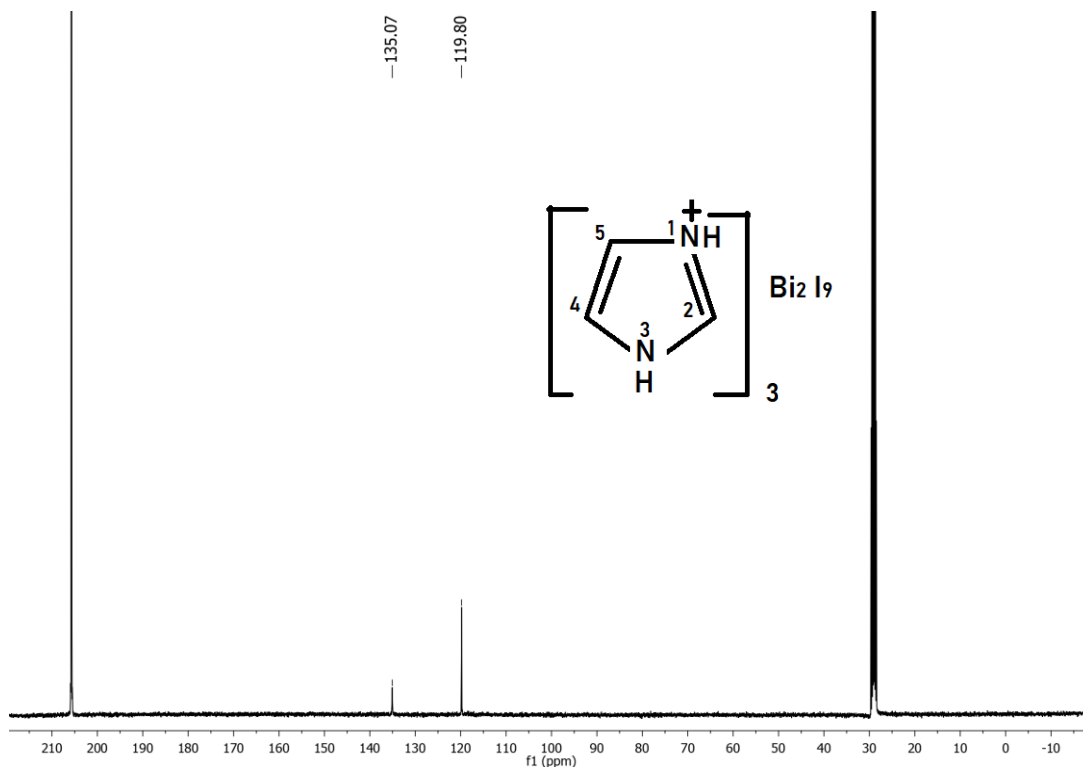


Figura 39 Espectro de RMN- ^{13}C de $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en Acetona $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Tabla 7 Comparación de desplazamientos de la señal de los carbonos en $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

| | C-4 y C-5 (ppm) | C-2 (ppm) |
|---------------------------|------------------------|------------------|
| Yoduro de imidazol | 119.90 | 134.85 |
| Perovskita | 119.80 | 135.07 |

5.12 APLICACIÓN DE LA PEROVSKITA DENTRO DE LA ESTRUCTURA DE CELDA SOLAR

Las celdas solares de última generación son las basadas en la configuración “vidrio/ETL/Perovskita/HTL/Metal conductor” en la cual, ETL se refiere a la capa transportadora de electrones y HTL es la capa transportadora de agujero. Las capas típicas de transporte de agujeros incluyen Spiro-OMeTAD o PEDOT: PSS, y las capas típicas de transporte de electrones incluyen TiO_2 o SnO_2 . Para este proyecto de investigación se opto por utilizar la siguiente configuración de celda solar, para probar el comportamiento de la perovskita, y vislumbrar si funciona dentro de esta configuración ejemplificado en la

Figura 40:

✓ “Vidrio FTO/ TiO_2 /Perovskita/SpiroOMeTAD/Ag”

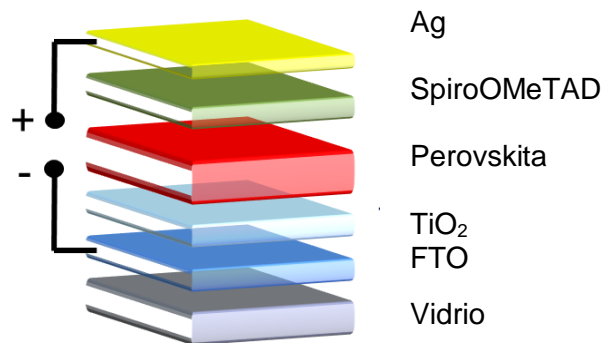


Figura 40 Configuración de celda solar.

Para este procedimiento se comenzó con la síntesis de la perovskita la cual se llevo a cabo mediante la dilución del imidazol en una solución de HI, que fue llevada a ultrasonido por media hora para después, verterlo en un tubo de

ensayo y se dejó a temperatura ambiente para propiciar que comenzara la cristalización y así obtener los cristales de perovskita como se observa en la **Figura 41 a) y b)**, estos cristales fueron molidos en mortero Agatha para poder pesar la cantidad necesaria de forma precisa, para realizar la dilución necesaria y poder aplicarla usando la técnica de spin-coating sobre el sustrato de vidrio con FTO.



a) **Figura 41** a) Cristales de perovskita obtenidos en este proyecto. b) perovskita molida en mortero Agatha.

Por otra parte, los sustratos de vidrio-FTO se cortaron con las medidas 4cm x 4cm y se les realizó un decapado con HCl y zinc para poder utilizarlos, **Figura 42**. Después se realizó una limpieza en ultrasonido por 10 min en una solución de Hellmex al 2% y se procedió a secarlos, se realizó un segundo lavado en alcohol isoamílico por 10 min en ultrasonido. Como se mencionó anteriormente el método a utilizar para generar las capas de la celda solar es el Spin-Coating, que consiste en colocar el sustrato dentro del spin, el cual se sujeta con vacío

y después se agrega una gota del compuesto en solución y este equipo hará girar el sustrato de acuerdo con las revoluciones por segundo que se necesiten, en este caso fueron 2000 rpm. Eliminando con esto el exceso de solución y generando así las capas de la celda solar como se observa en la **Figura 43**.



Figura 42 a) Limpieza con Zn y HCl, **b)** limpieza en ultrasonido.

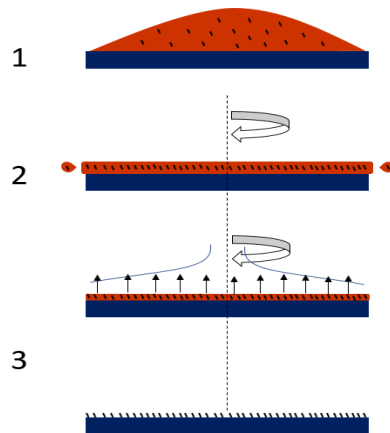


Figura 43 Representación gráfica del método de Spin-Coating. 1 compuesto en solución, 2 eliminación de exceso de solución y deposición del compuesto, 3 sinterizado a elevada temperatura para la formación de la capa.

El siguiente paso es la síntesis de las capas que conformaran la celda solar, en una caja de guantes con vacío para laboratorio **Figura 44** el cual tiene por dentro instalado el equipo de Spin-Coating, de acuerdo a la configuración a utilizar en este proyecto, como ya se sabe el sustrato de vidrio ya tiene una capa de FTO, las capas a sintetizar fueron la de TiO_2 , Perovskita y SpiroOMeTAD cada una con su posterior sinterizado para lograr la cristalinidad adecuada, de igual forma dentro de esta caja se hicieron las soluciones necesarias (TiO_2 , Perovskita, SpiroOMeTAD) para poder asegurar que no tiene agentes extraños como impurezas que podrían adquirir si se sintetizaran en condiciones de laboratorio abierto. El ultimo paso en la fabricación de la celda solar es depositar los contactos de Ag, que es el contacto metálico, este se depositó en una caja de vacío **Figura 45**.



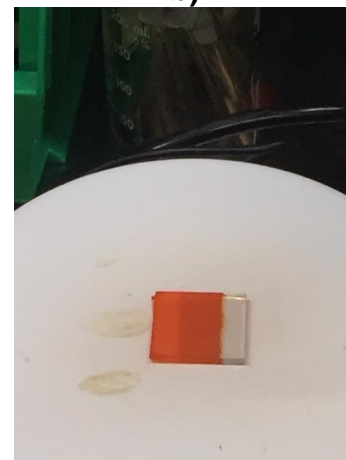
a)



b)



c)



d)

Figura 44 **a)** Caja de guantes con vacío, **b)** Spin-Coating, **c)** ejemplo se solución formulada dentro de la caja de guantes y **d)** ejemplo de la síntesis de capas sobre el sustrato.

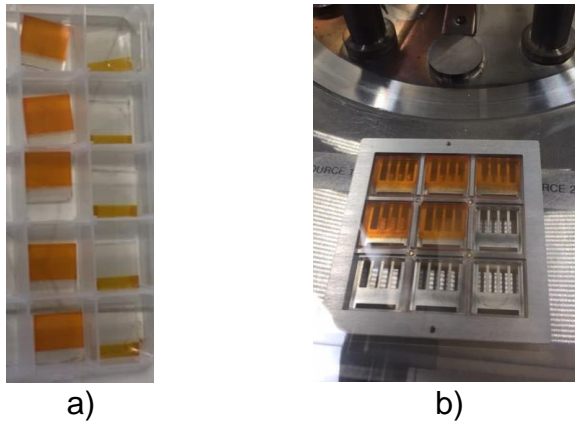
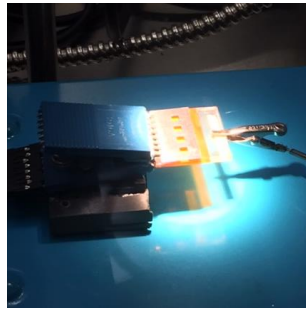
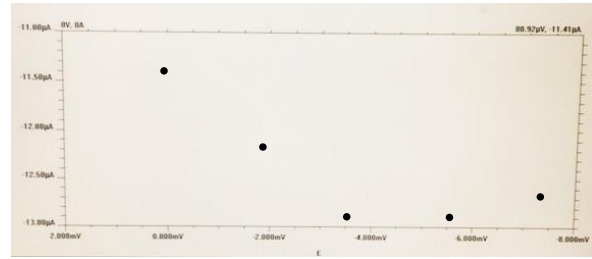


Figura 45 a) Capas de celda solar sintetizada **b)** celda solar antes de la aplicación del contacto metálico.

La primera caracterización de la celda solar es la curva de corriente voltaje en la cual se obtuvo la siguiente grafica que se muestra en la **Figura 46 b)**. Para realizar esta prueba se coloco la celda bajo una lámpara la cual simula la radiación solar, el resultado obtenido no fue positivo ya que al irradiar las celdas solares con la lampara, se mostró que la celda se encuentra en cortocircuito; es por eso que solo se observan algunos puntos aleatorios en la gráfica, lo cual implica que la configuración de celda solar elegida no es la apropiada, ya que no se puede llevar a cabo el flujo de electrones entre las capas de celda para así poder generar una corriente. Algo importante que se debe mencionar es que este resultado no implica que la perovskita sea inadecuada para ser utilizada dentro de una celda solar, si no que podría ser útil, pero en otra configuración de celda solar. Según lo reportado por T. Li et al, en 2018 lograron sintetizar tres perovskitas de formula $A_3B_2X_9$, en las cuales se utilizaba Bi para poder reemplazar el Pb y Sn, las cuales fueron probadas en una estructura de celda solar con la siguiente configuración FTO/(TiO₂/ZrO₂/carbón)/perovskita que se ejemplifica en la **Figura 47**.



a)



b)

Figura 46 a) Celda solar irradiada con lampara simuladora de radiación solar, **b)** grafica corriente voltaje.

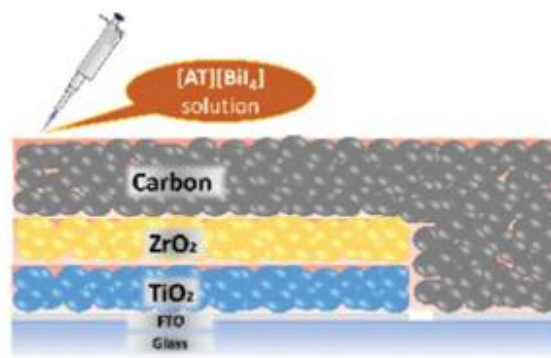


Figura 47 Configuración del celda solar.

Este tipo de celda solar es rentable, ya que el carbono se utiliza como contraelectrodo mientras que no se emplearon materiales para transportar agujeros ni metales nobles, obteniendo un PCE de 0.47%, lo cual es un punto de partida para este tipo de celda solar emergente. Es con esta configuración que se intenta comprobar la utilidad de la perovskita como capa activa en una celda solar.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el $C_3H_5N_2I$ mediante una cristalización en evaporación lenta.

La caracterización mediante difracción de rayos-X en polvo, demuestra que se obtuvo el producto esperado. Los resultados obtenidos por DTA/TG demuestran la estabilidad del $C_3H_5N_2I$ sintetizado, hasta una temperatura de $199^\circ C$ antes de que el compuesto comience a degradarse.

Los resultados adicionales de FT-IR, RMN 1H , ^{13}C y UV-Vis, confirman la obtención del $C_3H_5N_2I$.

El compuesto tipo perovskita $(C_3H_5N_2)_3BiI_9$ se obtuvo con baja cristalinidad, como se muestra en los espectros de rayos-X en la Figura 37 a) y b), es debido a esto que se procedió a realizar una recristalización para poder incrementar la cristalinidad del compuesto. Las reflexiones mostradas para este compuesto concuerdan con lo ya reportado en la literatura, asegurando así que la ruta de síntesis es correcta.

Los espectros de UV-Vis mostraron la absorción en 205 nm correspondiente al imidazolio presente en la molécula, además mostro disminución en la intensidad de la señal correspondiente a la transición $n-\pi^*$ del Yodo, esto podría ser debido al efecto estabilizador del catión Bi^{3+} . Los espectros de RMN 1H y ^{13}C confirman la obtención de la perovskita.

El ensayo llevado a cabo en la estructura del celda solar propuesta, no presento flujo de electrones llegando a la conclusión de que la celda solar esta en corto circuito, lo cual implica que la configuración de celda solar no es la adecuada. Además, no significa que la perovskita no sea apta para ser considerada una capa activa dentro de una celda, es por eso que se realizara un ensayo más con otra configuración del celda solar esperando obtener un resultado positivo. Por lo cual se propuso la siguiente configuración de celda solar FTO/(TiO₂/ZrO₂/carbón)/perovskita para comprobar la utilidad de la perovskita.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ L. Madriz, J. Tatá, V. Cuartas, A. Cuéllar y R. Vargas. Celdas solares fotoelectroquímicas basadas en Bi_2WO_6 . *Quim. Nova*. 2013. 37. 226-231.
- ² T. Singh, A. Kulkarni, M. Ikegami, and T. Miyasaka. Effect of electron Transporting Layer on Bismuth-Based Lead-Free Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ for Photovoltaic Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. 8. 14542-14547
- ³ Richard E. Smalley, 'Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge', *MRS Bulletin*, 30.6 (2005), 412–17.
- ⁴ G.R. Bell, Y.A. Ramachers. Photoelectric Solar Power Revisited, *Joule*, 1 2017, 639-642
- ⁵ K. Eckhardt, V. Bon, J. Getzschmann, J. Grothe, F. Wisser and S. Kaskel. Crystallographic insights into $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{Bi}_2\text{I}_9)$: a new lead-free hybrid organic–inorganic material as a potential absorber for photovoltaics. *ChemComm*; 2015, 52, 3058-3060
- ⁶ Robert A. Hefner. The age of energy gases china's opportunity for global energy leadership. GHK Company. 2007. 1-32
- ⁷ N. Mercier, N. Louvain and W. Bi. Structural diversity and retro- cristal engineering analysis of iodometalate hybrids. *CrystEngComm*, 2009, 11, 720–734

-
- ⁸ J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. I. Seok. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* 2013, 342, 341-344.
- ⁹ W.J. Yin, J.H. Yang, J. Kang, Y. Yan, S.H. Wei. Halide perovskite materials for solar cells: a Theoretical Review. *J. Mater Chem.* 2015, 3. 8926-8942
- ¹⁰ S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M.; Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* 2013, 342, 341 – 344
- ¹¹ Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals. *Science* 2015, 347, 967 –970
- ¹² N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfenning, S. Guarnera, A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, A. Petrozza, L.M. Herz, H.J. Snaith, Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 3061-3068.
- ¹³ F. Hao, C.C. Stoumpos, D.H. Cao, R. Chang and M.G. Kanatzidis. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics.* 2014, 8, 489-494

-
- ¹⁴ N. J. Jeon , J. H. Noh , W. S. Yang , Y. C. Kim , S. Ryu , J. Seo , S. I. Seok
Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar
cells. *Nature* 2015 ,517- 476
- ¹⁵ https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell_efficiency_explanatory_notes.pdf
Visitada 30 de octubre 2018
- ¹⁶ Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide
Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem.
Soc.* 2009, 131, 6050 –6051
- ¹⁷ Gong, J.; Darling, S. B.; You, F. Perovskite photovoltaics: lifecycle
assessment of energy and environmental impacts. *Energy Environ. Sci.* 2015,
8, 1953 –1968
- ¹⁸ Fthenakis, V. M.; Kim, H. C.; Alsema, E. Emissions from Photovoltaic Life
Cycles. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 2168 –2174
- ¹⁹ Bergesen, J. D.; Heath, G. A.; Gibon, T.; Suh, S. Thin-Film Photovoltaic
Power Generation Offers Decreasing Greenhouse Gas Emissions and
Increasing Environmental Co-benefits in the Long Term. *Environ. Sci. Technol.*
2014, 48, 9834 –9843.
- ²⁰ G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis and I. B. Koutselas. Some new organic–
inorganic hybrid semiconductors based on metal halide units: structural, optical
and related properties. *Adv.Mater.Opt.Electron.* 2000. 9. 265-271
- ²¹ G. Kieslich, S.Sun and A.K. Cheetham. Solid-state principles applied to
organic– inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chem. Sci.*, 2014, 5,
4712

-
- ²² M.Khalaji Assadi and others, 'Recent Progress in Perovskite Solar Cells', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 1-11.
- ²³ Bi, L., et al., Structural, magnetic, and optical properties of BiFeO₃ and Bi₂FeMnO₆ epitaxial thin films: An experimental and first-principles study. *Physical Review B*, 2008. 78(10): p. 104106
- ²⁴ P.A. Cox, 1995. *Transition metal oxides*. Oxford Science Publications.
- ²⁵ Shiqiang Luo. Walid A. Daoud. Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. *J. Mater. Chem. A*. 2015. 3. 8992–9010
- ²⁶ A. K. Das, R. Chakraborty, M. L. Cervera, and M. de la Guardia, *Trac-Trend. Anal. Chem.* 25, 599 (2006).
- ²⁷ Wang X, Mu B, Hui A, Wang Q, Wang A, Low-cost bismuth yellow hybrid pigments derived from attapulgite, *Dyes and Pigments* (2017)
- ²⁸ Renata Martins da Silva and Sergio Mazurek Tebcherani. Development of a Yellow Pigment Based on Bismuth and Molybdenum-Doped TiO₂ for Coloring Polymers. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 12 [S2] E112–E119 (2015).
- ²⁹ Y. Zhu, Y. Chen, Q. Li, T. Zhao, M. Zhang, W. Feng, M. Takase, X. Wu, Z. Zhou, L. Yang, and X. Wu, *Carbohydr. Polym.* 110, 231 (2014)
- ³⁰ Xiaoyan Liu, Mingshu Xiao, Lina Xu, Yuqing Miao, and Ruizhuo Ouyang Characteristics, Applications and Determination of Bismuth. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016, Vol. 16, No. 7
- ³¹ B.W. Park, B. Philippe , X. Zhang , H. Rensmo, G. Boschlo, and E. M. J. Johansson. Bismuth based hybrid perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for solar cell application. *Advanced Materials*. 2015. 27. 6806-6813.

-
- ³² H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel & N. Park. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports*. 2012. 00591. 1-7
- ³³ M. Lyu, J. Yun, M. Cai, Y. Jiao, P.V. Bernhardt, M. Zhang, Q. Wang, A. Du, H. Wang, G. Liu, and L. Wang. Organic–inorganic bismuth (III)-based material: A leadfree, air-stable and solution-processable light-absorber beyond organolead perovskites. *Nano Res*. 2016, 9, 692–702
- ³⁴ R.L.Z. Hoyer, R.E. Brandt, A. Osherov, V. Stevanovic, S.D. Stranks, M.W.B. Wilson, H. Kim, A. J. Akey, J.D. Perkins, R.C. Kurchin, J.R. Poindexter, E.N. Wang, M.G. Bawendi, V. Bulovic, and T. Buonassisi. Methylammonium Bismuth Iodide as a lead-free, stable hybrid organic–inorganic solar absorber. *Chem. Eur. J*. 2016. 22. 2065-2610.
- ³⁵ D.M. Fabian and S. Ardo. Hybrid organic– inorganic solar cells based on bismuth iodide and 1,6-hexanediammonium dication. *Nano Res*. 2016. 4. 6837-6841.
- ³⁶ Chunfeng L, Jingting L, Shuai S, Chu Z, Weiguo L, Shuzi H, Tingli M. Effect of lead-free $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite addition on spectrum absorption and enhanced photovoltaic performance of bismuth triiodide solar cells. *Alloys and compounds*. 2017. 701. 834-840
- ³⁷ Moller, Reif. Resonancia Magnética Manual de protocolos. 2da Edición. Ed. Médica Panamericana, México. 2007.

-
- ³⁸ Heiken JP, Brown JJ, Manual of clinical magnetic resonance imaging, ed 2nd, River Press 1991.
- ³⁹ Kenneth LB, Posiciones Radiológicas y Correlacion Anatómica, 5ta ed, 2004.
- ⁴⁰ Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- ⁴¹ Rubinson K.A., Rubinson J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, 2000.
- ⁴² Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Ed. Alambra, 1988.
- ⁴³ K. Connor, Curso de análisis farmacéutico, Reverté. 1980.
- ⁴⁴ J.T. Miñones, Manual de técnicas instrumentales, Círculo editor Universo. 1978
- ⁴⁵ SKOOG, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998), págs. 353-367
- ⁴⁶ F. Peral, E. Gallego. Self-association of imidazole and its methyl derivatives in aqueous solution. A study by ultraviolet spectroscopy. Journal of Molecular Structure 415 (1997) 187–196
- ⁴⁷ Gustavo Ramirez T. Aplicación de la espectrofotometría UV-Vis para determinar el oxígeno disuelto en agua por el método Winkler. 1992, 21, 95-100
- ⁴⁸ Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W., Castells, J., tr., Camps, F., tr. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos., 2 ed. rev., España, Alambra, 1985 [1989].

⁴⁹ Skoog, D., Holler, J., Nieman, T., Martín, G., tr., Martín C., tr., Garcedo, G., tr., Olives, A., tr., Principios de Análisis Instrumental, 5^a ed. España, Mc Graw Hill, 2001.

⁵⁰ Silverstein, R., Clayton, G., Morrill, T., Spectrometric identification of organic compounds, 5^a ed., Nueva York, John Wiley & Sons, Inc. 1991

⁵¹ M.K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, H. Shettigar, K. Bairwa, S. Jana. Fourier Transform Infrared and Ultraviolet-Visible Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Salicylic Acid and Sparfloxacin. Nat Prod Chem Res. 2016. 3-5

⁵² M.K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, G. Saikia, S. Jana. Physical and Structural Characterization of Biofield Treated Imidazole Derivatives. Nat Prod Chem Res. 2015. 3:5. 2329 – 6836

⁵³ A. Efimova, G. Hubrig, P. Schmidt. Thermal stability and crystallization behavior of imidazolium halide ionic liquids. Thermochemica Acta. 2013. 162–169

⁵⁴ Tianyue Li, Qifei Wang, Gary S. Nichol, Carole A. Morrison, Hongwei Ha. Yue Hu and Neil Robertson. Extending Lead-free Hybrid Photovoltaic Materials to New Structures: Thiazolium, Aminothiazolium and Imidazolium Iodobismuthates. Dalton transactions. 2018.